

THERMOSETTING PHOTSENSITIVE MATERIAL

Patent number: JP7140648
Publication date: 1995-06-02
Inventor: TSUTSUMI YOSHITAKA; KAMIMURA
TERUHISA; MURANAKA KAZUAKI;
HASEGAWA MASAZUMI
Applicant: TOSOH CORP
Classification:
- International: G03F7/022; G03F7/004; C08F2/44;
G02B1/04; G03F7/40; H01L21/027;
G02B5/20
- european:
Application number: JP19930289147 19931118
Priority number(s): JP19930289147 19931118

第93101933 號初審引證附件

Report a data error here

Abstract of JP7140648

PURPOSE: To form a rugged pattern which is thermally fluidized and cured by the heat treatment after patterning by using a polyvinylphenol as a base polymer to obtain the photosensitive material of limited composition. **CONSTITUTION:** An alkali-soluble resin is the vinylphenol polymer, a photosensitive agent consists of 1,2-naphthoquinone diazide sulfonic ester, and a thermosetting agent consists of at least one kind of curing agent selected from melamine compds. and ≥ 4 -functional alicyclic epoxy compds. and solvent. In this case, the thermosetting agent is selected from at least one kind among the melamine compds. shown by the formula and ≥ 4 -functional alicyclic epoxy compds. In the formula, W is NY5Y6 (Y5 and Y6 are respectively hydrogen or -CH₂OZ, where Z is hydrogen or 1-6C alkyl or phenyl, and Y1... Y4 are respectively hydrogen of the -CH₂OZ).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-140648

(43)公開日 平成7年(1995)6月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022				
C 0 8 F 2/44	M D Y			
G 0 2 B 1/04		7724-2K		
5/20	1 0 1	8507-2K		
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-289147

(22)出願日 平成5年(1993)11月18日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 堤 義高

山口県下松市東陽5丁目14番11号

(72)発明者 上村 輝久

山口県防府市千日2丁目16番41-11号

(72)発明者 村中 和昭

山口県新南陽市福川1丁目6番13号

(72)発明者 長谷川 正積

山口県新南陽市政所1丁目17番11-3号

(54)【発明の名称】 熱硬化型感光材料

(57)【要約】

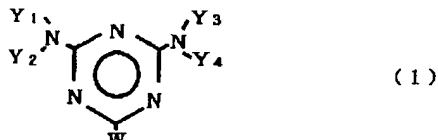
【目的】 液晶表示素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜等の凹凸を利用する用途に用いられるパターン形成材料を提供する。

【構成】 ポリマー、感光剤、熱硬化剤及び溶媒からなる感光材料において、該ポリマーがポリビニルフェノールからなるアルカリ可溶性樹脂、該感光剤が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、さらに加熱処理により熱流動及び熱硬化された凹凸パターンを形成することのできるメラミン系化合物又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物からなる熱硬化剤を含有し、かつ限定された組成の範囲内で使用することを特徴とする熱硬化型感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤、熱硬化剤及び溶剤からなる熱硬化型感光材料において、該アルカリ可溶性樹脂がポリビニルフェノールからなり、該感光剤が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなり、さらに加熱処理により耐熱性及び耐薬品性を付与させる熱硬化剤が下記一般式(1)に示される構造単位からなる硬化剤又は4官能以上の脂環式エポキシ系硬化剤から少なくとも1種以上選択されたものからなることを特徴とする熱硬化型感光材料。

【化1】



〔式中、Wは $-NY_5Y_6$ (Y_5 及び Y_6 はそれぞれ水素又は $-CH_2OZ$ (Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。))を示す。〕又はフェニル基を示し、 Y_1 ないし Y_4 はそれぞれ水素又は $-CH_2OZ$ (Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。))を示す。〕

【請求項2】 感光剤が固形分に対して15ないし30重量%であり、熱硬化剤が固形分に対して10ないし30重量%であることを特徴とする請求項1に記載の熱硬化型感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンを利用する用途に使用可能な感光材料に関するものであり、さらに詳しくは、高解像度なレジストパターンニングが可能で、かつ熱硬化後の耐薬品性に優れており、後処理工程に対する裕度、パターンの信頼性等を向上できる熱流動及び熱硬化した凹凸パターンに使用可能な感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンを利用する用途が種々提案され、実用化されてきている。カラー固体撮像素子、カラー液晶表示素子等のカラーフィルター上に形成されるマイクロ集光レンズ材はその用途のひとつである。また、特開平4-243226号、特開平5-34730号に記載されているような液晶素子の反射板又は特開平4-63351号に記載されている薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜等もパターンニング、その後の加熱時に流動及び硬化が起こる凹凸形状のパターンを利用できるものである。このように、種々の用途が提案されてきているが、要求特性は対象品目によって相違がある。高解像度なパターンを形成し、熱処理により流動及び硬化ができる点は共通であるが、硬化後の必要特性には異なる点が多い。例えば、マイクロ集光レ

ズの場合には、レンズ各々の形状が重要であり、集光能を最大限発揮できる流動形状が必要である。かつ、画素、絵素の面内での均一性が特に重要となる。マイクロレンズの不均一さは素子、絵素の不良率に直接影響を及ぼす。また、透明性、耐光性の良否も重視される。

【0003】 一方、液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜に関しては、通常、製造工程の中途段階で使用されるために、その前後にさらされる薬液との相性、後工程中の諸条件に対する安定性、例えば、耐熱性、耐薬品性に優れ、凹凸パターンの形状が変化しないことが重要な項目となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 例えば、半導体集積回路用ポジ型フォトリソレジストをマイクロレンズ材料として使用すると、塗布、プリベーク、露光、現像、熱処理によりマイクロ集光レンズが形成できる。しかしながら、このレンズの実用的な使用は不可能である。その理由は種々あるが、レンズ形成後、200℃程度の高温で再加熱すると、パターンが流れて引付く、透明性が極端に低下するといった問題点があげられる。一方、同様のポジ型フォトリソレジストを液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜に適用しようとすると、再加熱時にパターンが流れて引付くこと及び熱硬化されていないために耐薬品性に極めて乏しくなること等により使用は不可能である。

【0005】 これらの問題を解決するために、先に我々は、透明性に優れたアルカリ可溶性樹脂、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、加熱処理によりレンズを形成する際に耐熱性及び耐溶剤性を付与させる熱硬化剤、特にメラミン系硬化剤及び溶剤からなるマイクロレンズ用ポジ型感光材料を提供している(特開平3-223702号)。また、特開平3-189604号、特開平3-282403号、特開平4-18758号、特開平4-18759号、特開平4-182650号、特開平4-352101号、特開平5-158232号には、同様に、マイクロレンズ形成用材料の開示がある。これらの感光材料は、マイクロレンズ材としての使用のために開発されており、さらなる機能向上のための改良の余地は残されているものの、マイクロレンズ材としては充分使用可能である。しかしながら、熱硬化又は光硬化等による架橋を施しても、液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜に使用する場合には、使用される薬剤に対する耐性が不十分であり、膨潤、膜減り等の現象を引き起こし、信頼性、再現性のあるパターン形状が形成維持できない。

【0006】 一方、特開昭60-39642号、特開昭60-263143号には、アルカリ可溶性樹脂と光酸発生剤及びメラミン樹脂からなる感光材料の開示がある。これらの感光材料の特徴はパターンニングした際の矩形形状を維持できる耐熱パターンの形成にある。その使

用方法は、1) 露光、加熱、再露光、現像、2) 露光、現像、再露光、加熱が例示として記載されているが、露光時の潜像である矩形形状を維持するために、主に130℃以下の低温で加熱するように工夫されている。これらの特許からは、パターンニング後の加熱処理による熱流動及び熱硬化した凹凸パターンを利用する概念は予想すられない。

【0007】従って、高解像度なレジストパターンが形成できる機能、パターンニング後の加熱処理により熱流動及び熱硬化が同時に引き起こされ、かつ熱硬化後の凹凸パターンが良好な耐薬品性を有する感光材料を開発するためには、新しい思想で、樹脂、感光剤、硬化剤を見出し、最適組成を選別する必要がある。

【0008】本発明の目的は、上記した問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は上記した必要な特性を充分満足する材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような背景をもとに鋭意研究を重ねた結果、ベースポリマーとしてポリビニルフェノールを用い、かつナフトキノンジアジド系感光剤及び加熱処理により耐熱性及び耐薬品性を付与させる熱硬化剤からなり、かつ限定された組成の感光材料が上述の課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂がビニルフェノール重合体であり、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤としてメラミン系化合物又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物から少なくとも1種以上選択された硬化剤及び溶剤からなる熱硬化型感光材料である。

【0010】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0011】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のビニルフェノール重合体は、溶剤に可溶であり、皮膜形成可能であることが前提である。フェノール成分はアルカリ可溶性と硬化剤との硬化に働く。分子量に関しては、重量平均分子量で3000~17000が好ましく、この範囲内であれば充分なレジスト機能を有するアルカリ可溶性と熱硬化後の充分な耐薬品性とを合せ持つ樹脂となる。

【0012】本発明における感光剤としては、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルであり、これはアルカリ現像液に対して、未露光部では溶解阻止、露光部では溶解促進効果を付与するためである。

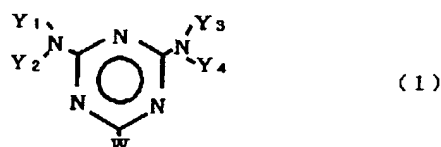
【0013】1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルのエステル成分としては特性を維持できるものであれば特に限定するものではないが、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、フェノール、1, 3-ジ

ヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸フェニル等をあげることができる。

【0014】本発明に用いられる熱硬化剤は特性を低下させなければ、特に限定するものではないが、その特性が極めて優れているのは下記一般式(1)で示すメラミン系化合物又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物から少なくとも1種以上選択された硬化剤である。

【0015】

【化2】

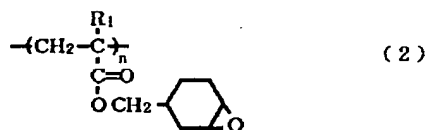


【0016】〔式中、Wは-NY₅Y₆ (Y₅及びY₆はそれぞれ水素又は-CH₂OZ (Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。))を示す。〕又はフェニル基を示し、Y₁ないしY₄はそれぞれ水素又は-CH₂OZ (Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。))を示す。〕なお、前記一般式におけるZのアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等があげられる。

【0017】具体的には、メラミン系化合物としては、ヘキサメチロールメラミン及びアルキル化ヘキサメチロールメラミン、部分メチロール化メラミン及びそのアルキル化体、テトラメチロールベンゾグアナミン及びアルキル化テトラメチロールベンゾグアナミン部分メチロール化ベンゾグアナミン及びそのアルキル化体等があげられる。また、4官能以上の脂環式エポキシ系化合物としては、例えば、下記一般式(2)に示すオリゴマー、ポリマー、4官能脂環式エポキシ樹脂〔市販品、エポリド(商標)GT-400(ダイセル化学工業製)〕等があげられる。

【0018】

【化3】



【0019】〔式中、R₁は水素又はメチル基を示し、nは4以上の整数を示す。〕本発明における熱硬化剤として、メラミン系化合物及び/又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物を選択したのは、熱流動及び熱硬化がポリビニルフェノールとの限定された組成において最も効果的になるためである。

【0020】さらに、熱硬化剤として、特性を低下させ

ない範囲で、他の熱硬化剤、例えば、脂肪族又は芳香族エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、多官能不飽和化合物等を添加してもよい。

【0021】本発明の熱硬化型感光材料において樹脂と感光剤及び熱硬化剤との組成比は特性を維持できる範囲内で種々変化させることが可能であるが、以下の範囲が好ましい。感光剤は固形分に対して15～30重量%、熱硬化剤は固形分に対して10～30重量%が良好である。この範囲内では、密着性、透明性、感度、解像度、熱流動、熱硬化が良好な安定した特性を保証できる。特に、熱硬化剤については、この範囲内で、熱流動による凹凸パターンの制御が容易になり、充分使用に耐える耐薬品性も有する。さらに、熱硬化剤は固形分に対して14～30重量%がより好ましく、この範囲内においては薬品に対する膨潤が全く認められず、後処理工程の間も非常に優れた特性を維持できる。これに対し、熱硬化剤が固形分に対して10重量%未満の場合には、熱流動による凹凸パターンの形成は可能であるが、充分な硬化が起こらないために耐薬品性を低下させるようになる。また、レジスト機能に相当するパターンニング時の現像残りであるスカムも多数存在するようになり、感光剤添加量の増大によるスカム発生防止を試みても感度低下という犠牲を払わなければならない。一方、熱硬化剤が固形分に対して30重量%を超える場合には、硬化は充分に達成できるが、パターンの熱流動の制御が困難になり、凹凸形状不良、リフローによるパターンの融着を引き起こすという問題点が生ずる。

【0022】本発明における熱硬化型感光材料に、さらに、熱硬化を促進するための硬化助剤を添加することは、比較的低温でかつ短時間で硬化を終了させることができ、また、耐薬品性をさらに向上することができるので好ましい。

【0023】ここに、硬化助剤としては、保存安定性が良好で充分な熱硬化性を有するものであれば特に限定するものではなく、例えば、潜在性熱酸発生剤、潜在性光酸発生剤、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸、イミダゾール化合物が使用できる。

【0024】具体的には、熱酸発生剤として、有機ハロゲン化合物、オニウム塩があげられ、各々、有機ハロゲン化合物ではトリハロメチル基含有トリアジン化合物やオキサジアゾール化合物等があげられ、オニウム塩ではアリルジアゾニウム塩、(ジ)アリルヨードニウム塩、(ジ、トリ)アリルスルホニウム塩等があげられる。

【0025】カルボン酸無水物としては、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセパシン酸無水物、ポリ(エチルオクタデカン二酸)無水物等の脂肪族酸無水物があげられ、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、

メチルシクロヘキサジカルボン酸無水物等の脂環式酸無水物があげられ、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリトリメリテート等の芳香族酸無水物があげられ、無水ヘット酸、テトラブromo無水フタル酸等のハロゲン系酸無水物があげられる。

【0026】カルボン酸としては、脂肪族酸無水物、脂環式酸無水物、芳香族酸無水物、ハロゲン系酸無水物の加水分解物、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、マロン酸、イタコン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等があげられる。

【0027】イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2, 4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル(1)]-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2-エチルイミダゾリル(1)]-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル(1)]-エチル-S-トリアジン、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(シアノエトキシメチル)イミダゾール等があげられる。

【0028】本発明の熱硬化型感光材料は上記のポリビニルフェノールからなるアルカリ可溶性樹脂、感光剤及び熱硬化剤から構成されるものであり、各々の材料の組み合わせに特徴がある。即ち、樹脂がポリビニルフェノールであり、最適な分子量範囲内の選択及び感光剤、硬化剤との最適な組み合わせで、充分なレジスト機能を有し、かつ充分な熱流動及び熱硬化を与えることが特徴になる。

【0029】感光剤は1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを用い、ポリビニルフェノールと混合することによって、アルカリ現像液に膨潤しない高解像度のレジストが実現できる。また、熱硬化剤は耐熱性、耐薬品性を付与するために必要である。特に、熱流動と同時に熱硬化を行うことができるため、工程上非常に有利になる。

【0030】本発明の熱硬化型感光材料は、樹脂、感光剤及び熱硬化剤を固形分が10～40重量部になるように適当な溶剤に溶解して得られる。溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、ジエチレングリコールモノあるいはジアルキルエーテル類、乳酸アルキルエステル類、アルコキシプロピオン酸アルキルエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジアセトンアルコール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン等があげられる。これらの溶剤は単独又は2種以上混合して用いることができる。また、必要に応じて、塗布性を改良するために、ノニオン系、フッ素系、シリコン系、アクリル系オリゴマー等の界面活性剤を添加することができる。さらに、必要があれば他の相溶性のある添加物を配合することができる。

【0031】本発明の熱硬化型感光材料は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等によるレジストパターン形成のために用いることができ、感度、解像度に優れている。特に、パターン形成後にベーク処理を行うことによって、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンが形成できる。

【0032】本発明の熱硬化型感光材料を用いて放射線照射によるレジストパターンを形成する際の使用法は特に限定するものではなく慣用の方法に従って行うことができる。また、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンはレジストパターン形成後加熱処理を行うことによって得られる。例えば、まず、感光性樹脂溶液は本発明のアルカリ可溶性樹脂、感光剤及び熱硬化剤を溶剤に溶解し、濾過（例えば、0.1μm孔径程度のフィルターにて）によって不溶分を除去することにより調製される。感光性樹脂溶液をシリコンウエハー、ガラス等の基板上又はシリコンウエハー、ガラス上にハードベークした樹脂上にスピコートし、プレベークすることによって感光性樹脂膜が得られる。その後、縮小投影露光装置、プロキシミティアライナー、ミラープロジェクション、電子線露光装置等にて露光を行い、現像、リンスすることによってレジストパターンを形成できる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ水溶液、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶

液を使用することができる。さらに、上記アルカリ水溶液中にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。塗布、ベーク、露光、現像、リンス等その他の手法は集積回路等を製造するためのレジストパターン形成における常法に従うことができる。

【0033】以上のようにしてレジストパターンは形成可能である。次に、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンは、形成したレジストパターンを、ホットプレート上又はコンベクションオープン中にて130～200℃、好ましくは150～200℃の所定温度、1～30分程度の所定時間加熱処理することによって形成できる。熱流動の凹凸形状及び耐薬品性付与のための熱硬化の程度等は設定条件により任意に選択することができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】実施例1

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））55g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0036】次に、シリコン基板上にレジスト溶液を回転塗布により、1.5μm厚のレジスト膜を作成し、90℃、90秒間ホットプレート上にてプリベークを行った。その後、g線縮小投影露光装置（DSW-6300A、GCA）にて露光し、0.55%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像した。パターンニングは500mJ/cm²で0.7μmL/Sを解像することができた。パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0037】次に、得られた5μmL/Sパターンを150℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0038】さらに、150℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放

置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0039】実施例2

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））60g、没食子酸メチルの1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）15g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0040】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.55%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは1000mJ/cm²で0.7μmL/Sを解像することができた。パターンへの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0041】次に、得られた5μmL/Sパターンを170℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0042】さらに、170℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0043】実施例3

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））60g、没食子酸メチルの1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）20g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0044】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.52%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは600mJ/cm²で0.8μmL/Sを解像することができた。パターンへの密着性も良好で、解像し

たパターンに剥離は認められなかった。

【0045】次に、得られた5μmL/Sパターンを150℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0046】さらに、150℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0047】実施例4

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-4P、重量平均分子量10800（ポリスチレン換算））55g、没食子酸メチルの1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0048】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.60%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは350mJ/cm²で0.8μmL/Sを解像することができた。パターンへの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0049】次に、得られた5μmL/Sパターンを160℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0050】さらに、160℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0051】実施例5

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポ

リスチレン換算) 55 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体) 25 g、イミノ基型プトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-1158) 20 g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標) FC-430) 0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μ mフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0052】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.75%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは500 mJ/cm²で0.8 μ mL/Sを解像することができた。パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0053】次に、得られた5 μ mL/Sパターンを150℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0054】さらに、150℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0055】実施例6

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標) M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算)) 50 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体) 25 g、4官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、エポリード(商標) GT-400) 25 g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標) FC-430) 0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μ mフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0056】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.7%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは400 mJ/cm²で0.8 μ mL/Sを解像することができた。パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0057】次に、得られた5 μ mL/Sパターンを150℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パ

ターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0058】さらに、150℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0059】実施例7

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標) M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算)) 60 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体) 25 g、多官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、サイクロマー(商標) M-100重合体、重量平均分子量5000(GPC測定値、ポリスチレン換算)) 15 g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標) FC-430) 0.1 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270 gを混合溶解した後、0.1 μ mフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0060】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは1000 mJ/cm²で0.8 μ mL/Sを解像することができた。パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0061】次に、得られた5 μ mL/Sパターンを180℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0062】さらに、180℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分、100℃ジクロロベンゼンに10分、25℃ジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。また、レジスト溶液は3ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0063】実施例8

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標) M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算)) 52 g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体) 24 g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三

井サイアナミッド製、サイメル（商標）－３０３）１２ｇ、４官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリド（商標）ＧＴ－４００）１２ｇ、弗素系界面活性剤（住友スリーＭ製、フロリナート（商標）ＦＣ－４３０）０．１ｇ及びジエチレングリコールジメチルエーテル２７０ｇを混合溶解した後、０．１μｍフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【００６４】その後、実施例１と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。０．６％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは６００ｍＪ／ｃｍ^２で０．８μｍＬ／Ｓを解像することができた。パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【００６５】次に、得られた５μｍＬ／Ｓパターンを１６０℃、１０分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、２００℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【００６６】さらに、１６０℃、１０分間加熱後、２００℃、３０分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、２５℃メチルエチルケトンに１０分、２５℃イソプロピルアルコールに１０分、２５℃キシレンに１０分、４０℃硝酸に５分、１００℃ジクロロベンゼンに１０分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。

【００６７】比較例１

ヘキサメトキシメチロールメラミンを添加しない以外は実施例１と同様のレジスト溶液を用いて、実施例１と同様の方法にて繰返した。

【００６８】凹凸形状のパターン形成までは、充分可能であったが、２００℃で加熱した際には、さらに流動が進み、初期の凹凸を維持できなかった。

【００６９】また、耐薬品性においては、例えば、メチルエチルケトンに浸漬すると溶解した。

【００７０】比較例２

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）Ｍ－Ｓ－３Ｐ、重量平均分子量７９００（ポリスチレン換算））７２ｇ、没食子酸メチルの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）１３ｇ、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）－３０３）１５ｇ、弗素系界面活性剤（住友スリーＭ製、フロリナート（商標）ＦＣ－４３０）０．１ｇ及びジエチレングリコールジメチルエーテル２７０ｇを混合溶解した後、０．１μｍフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【００７１】その後、実施例１と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。０．６％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を試みたが、３０００ｍＪ／ｃｍ^２においてもパターンを解像できなかった。

一方、０．８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行うと、パターンは認められるが、５μｍＬ／Ｓパターンにおいても現像残りが多数発生し、解像しているとはいえなかった。

【００７２】比較例３

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）Ｍ－Ｓ－３Ｐ、重量平均分子量７９００（ポリスチレン換算））４０ｇ、没食子酸メチルの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）４０ｇ、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）－３０３）２０ｇ、弗素系界面活性剤（住友スリーＭ製、フロリナート（商標）ＦＣ－４３０）０．１ｇ及びジエチレングリコールジメチルエーテル２７０ｇを混合溶解した後、０．１μｍフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製したところ、１ヶ月後には、感光剤の析出と思われる異物が多数発生した。

【００７３】比較例４

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）Ｍ－Ｓ－３Ｐ、重量平均分子量７９００（ポリスチレン換算））４５ｇ、没食子酸メチルの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）２０ｇ、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）－３０３）３５ｇ、弗素系界面活性剤（住友スリーＭ製、フロリナート（商標）ＦＣ－４３０）０．１ｇ及びジエチレングリコールジメチルエーテル２７０ｇを混合溶解した後、０．１μｍフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【００７４】その後、実施例１と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。０．４％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは５００ｍＪ／ｃｍ^２で可能であったが、５μｍＬ／Ｓ以下のパターンでは現像中に剥離し、密着性が乏しかった。

【００７５】比較例５

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）Ｍ－Ｓ－３Ｐ、重量平均分子量７９００（ポリスチレン換算））６６．５ｇ、没食子酸メチルの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）２５ｇ、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）－３０３）８．５ｇ、弗素系界面活性剤（住友スリーＭ製、フロリナート（商標）ＦＣ－４３０）０．１ｇ及びジエチレングリコールジメチルエーテル２７０ｇを混合溶解した後、０．１μｍフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【００７６】その後、実施例１と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。０．５５％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パター

ニングは $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $1.5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することができた。パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0077】次に、得られた $5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンを 180°C 、 10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、 200°C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0078】さらに、 180°C 、 10 分間加熱後、 200°C 、 30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施し、 25°C メチルエチルケトンに 10 分浸漬したところ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められ、 40°C 硝酸に 5 分浸漬したところ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められ、 100°C ジクロロベンゼンに 10 分浸漬したところ $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められた。

【0079】比較例6

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-1P、重量平均分子量 2000 （ポリスチレン換算）） 60 g 、没食子酸メチルの 1 ， 2 -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体） 25 g 、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303） 15 g 、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430） 0.1 g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270 g を混合溶解した後、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0080】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。 0.45% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは $400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $0.7\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することができた。パターン密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0081】次に、得られた $5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンを 150°C 、 10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、 200°C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0082】さらに、 150°C 、 10 分間加熱後、 200°C 、 30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、 25°C メチルエチルケトンに 10 分浸漬した場合に $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤、 100°C ジクロロベンゼンに 10 分浸漬した場合に $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤、 25°C ジメチルスルホキシドに 5 分浸漬した場合に $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められた。

【0083】比較例7

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-H-2P、重量平均分子量 20000 （ポリスチレン換算）） 55 g 、没食子酸メチルの 1 ， 2 -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエ

ステル体） 25 g 、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303） 20 g 、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430） 0.1 g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270 g を混合溶解した後、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0084】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。 0.65% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、 $1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $1.0\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することはできなかったが、スペース部には樹脂の残存と思われる現像残りが多数発生した。

【0085】比較例8

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量 7900 （ポリスチレン換算）） 63.5 g 、没食子酸メチルの 1 ， 2 -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体） 28 g 、 4 官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリッド（商標）GT-400） 8.5 g 、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430） 0.1 g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270 g を混合溶解した後、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0086】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。 0.68% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $1.5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ を解像することができた。パターン密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0087】次に、得られた $5\text{ }\mu\text{mL}/\text{S}$ パターンを 180°C 、 10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、 200°C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0088】さらに、 180°C 、 10 分間加熱後、 200°C 、 30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施し、 25°C メチルエチルケトンに 10 分浸漬したところ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められ、 100°C ジクロロベンゼンに 10 分浸漬したところ $0.7\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められ、 25°C ジメチルスルホキシドに 5 分浸漬したところ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められた。

【0089】比較例9

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量 7900 （ポリスチレン換算）） 40 g 、没食子酸メチルの 1 ， 2 -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体） 25 g 、 4 官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリッド（商標）GT-400） 35 g 、

弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0090】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。1.0%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは可能であったが、5μmL/S以下のパターンでは現像中に剥離し、密着性が乏しかった。また、現像時に硬化剤の残渣によると考えられる異物も多数確認できた。

【0091】比較例10

ビニルフェノール/メチルメタクリレート共重合体（共重合比1/1、重量平均分子量9000（GPC測定値、ポリスチレン換算））55g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0092】凹凸形状パターンの形成までは可能であったが、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においても、100℃ジクロロベンゼンに10分浸漬した場合に0.5μmの膨潤が認められた。

【0093】比較例11

ノボラック樹脂（m-クレゾール/p-クレゾール共重合比10/7、重量平均分子量8000（GPC測定値、ポリスチレン換算））55g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）20g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0094】凹凸形状パターンの形成までは可能であったが、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においても、40℃硝酸に5分浸漬した場合に0.3μmの膨潤が認められた。

【0095】比較例12

熱硬化剤（4官能脂環式エポキシ樹脂）を2官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、セロキサイド（商標）2021）に変更した以外は実施例6と同様のレジスト溶液を用いて、実施例1と同様の方法にて繰返した。

【0096】凹凸形状のパターン形成までは、充分可能であったが、200℃で加熱した際にはパターンは若干流動し、凹凸形状が変化した。

【0097】200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においては、25℃メチルエチルケトンに10分浸漬した場合に0.5μmの膨潤、100℃ジクロロベンゼンに10分浸漬した場合に1.0μmの膨潤、25℃ジメチルスルホキシドに5分浸漬した場合に0.5μmの膨潤が認められた。

【0098】比較例13

熱硬化剤（4官能脂環式エポキシ樹脂）を3官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリード（商標）GT-300）に変更した以外は実施例6と同様のレジスト溶液を用いて、実施例1と同様の方法にて繰返した。

【0099】凹凸形状のパターン形成までは、充分可能であり、200℃で加熱した際にもパターンの流動は認められなかった。

【0100】しかしながら、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においては、40℃硝酸に5分浸漬した場合に0.2μmの膨潤が認められた。

【0101】比較例14

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））64g、没食子酸メチルの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）28g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）-303）4g、4官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリード（商標）GT-400）4g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0102】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.70%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは3000mJ/cm²で1.5μmL/Sを解像することができた。

【0103】次に、得られた5μmL/Sパターンを180℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

【0104】さらに、180℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施し、25℃メチルエチルケトンに10分浸漬したところ0.5μmの膨潤が認められ、40℃硝酸に5分浸漬したところ0.5μmの膨潤が認められ、100℃ジクロロベンゼンに10分浸漬したところ0.8μmの膨潤が認められた。

【0105】参考例1

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））68g、没食子酸メチルの1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）20g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアミッド製、サイメル（商標）-303）12g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0106】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.52%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは2000mJ/cm²で1.0μmL/Sを解像することができた。パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0107】次に、得られた5μmL/Sパターンを170℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0108】さらに、170℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分等の処理液に各々浸漬したところ表面荒れは観察されなかったが、100℃ジクロロベンゼンに10分浸漬したところ、0.3μmの膨潤が認められた。

【0109】参考例2

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製、マルカリンカー（商標）M-S-3P、重量平均分子量7900（ポリスチレン換算））63g、没食子酸メチルの1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）25g、4官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリッド（商標）GT-400）12g、弗素系界面活性剤（住友スリーM製、フロリナート（商

標）FC-430）0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0110】その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。0.65%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは1500mJ/cm²で1.0μmL/Sを解像することができた。パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0111】次に、得られた5μmL/Sパターンを170℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。凹凸パターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0112】さらに、170℃、10分間加熱後、200℃、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25℃メチルエチルケトンに10分、25℃イソプロピルアルコールに10分、25℃キシレンに10分、40℃硝酸に5分等の処理液に各々浸漬したところ表面荒れは観察されなかったが、100℃ジクロロベンゼンに10分浸漬したところ0.3μmの膨潤が認められ、25℃ジメチルスルホキシドに5分浸漬したところ0.3μmの膨潤が認められた。

【0113】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明においては、最適な分子量範囲のポリビニルフェノールからなるアルカリ可溶性樹脂、1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなる感光剤、メラミン系又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物からなる熱硬化剤及び溶剤から構成され、かつ限定された組成の熱硬化型感光材料を用いるので、高感度かつ高解像度なレジストパターンが作成でき、パターンニング後の加熱処理により熱流動及び熱硬化された凹凸パターンを形成することができる。形成された凹凸パターンは耐熱性、耐薬品性等に優れた特性を有しているため、液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜等に用いられる材料として好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
G 0 3 F 7/004
7/40
H 0 1 L 21/027

識別記号 庁内整理番号
5 0 3
5 0 2 7124-2H

F I

技術表示箇所

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁 (JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報 (A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平7-140648	Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 140648
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成7年(1995)6月2日	1995 (1995) June 2*

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成7年(1995)6月2日	1995 (1995) June 2*

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
熱硬化型感光材料	THERMOSETTING PHOTSENSITIVE MATERIAL
(51)【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
G03F 7/022	G03F 7/022
C08F 2/44 MDY	C08F 2/44 MDY
G02B 1/04 7724-2K	G02B 1/04 7724-24-
5/20 101 8507-2K	5/20 101 8507-2K
G03F 7/004 503	G03F 7/004 503
7/40 502 7124-2H	7/40 502 7124-2H
H01L 21/027	H01L 21/027
【FI】	[FI]
H01L 21/30 502 R 7352-4M	H01L 21/30 502 R 7352-42-
【請求項の数】	[Number of Claims]
2	2
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
11	11

Filing

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested

(21)【出願番号】

特願平5-289147

(22)【出願日】

平成5年(1993)11月18日

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 5- 289147

(22) [Application Date]

1993 (1993) November 18*

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000003300

【氏名又は名称】

東ソー株式会社

【住所又は居所】

山口県新南陽市開成町4560番地

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000003300

[Name]

TOSOH CORPORATION (DB 69-057-1724)

[Address]

Yamaguchi Prefecture Shinnanyo City Kaisei-cho
4560address**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

堤 義高

【住所又は居所】

山口県下松市東陽5丁目14番11号

(72) [Inventor]

[Name]

Tsutsumi Yoshitaka

[Address]

Yamaguchi Prefecture Kudamatsu City Toyo 5-Chome
14*11*

(72)【発明者】

【氏名】

上村 輝久

【住所又は居所】

山口県防府市千日2丁目16番41-11号

(72) [Inventor]

[Name]

Uemura Teruhisa

[Address]

Yamaguchi Prefecture Hofu City **2-Chome 16*41- 11*

(72)【発明者】

【氏名】

村中 和昭

【住所又は居所】

山口県新南陽市福川1丁目6番13号

(72) [Inventor]

[Name]

Muranaka Kazuaki

[Address]

Yamaguchi Prefecture Shinnanyo City Fukukawa 1-6-1 3*

(72)【発明者】

【氏名】

長谷川 正積

【住所又は居所】

山口県新南陽市政所1丁目17番11-3号

(72) [Inventor]

[Name]

Hasegawa **

[Address]

Yamaguchi Prefecture Shinnanyo City Madokoro 1-Chome

17*11-3*

Abstract

(57)【要約】

【目的】

液晶表示素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜等の凹凸を利用する用途に用いられるパターン形成材料を提供する。

【構成】

ポリマー、感光剤、熱硬化剤及び溶媒からなる感光材料において、該ポリマーがポリビニルフェノールからなるアルカリ可溶性樹脂、該感光剤が 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、さらに加熱処理により熱流動及び熱硬化された凹凸パターンを形成することのできるメラミン系化合物又は 4 官能以上の脂環式エポキシ系化合物からなる熱硬化剤を含有し、かつ限定された組成の範囲内で使用することを特徴とする熱硬化型感光材料。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ可溶性樹脂、感光剤、熱硬化剤及び溶剤からなる熱硬化型感光材料において、該アルカリ可溶性樹脂がポリビニルフェノールからなり、該感光剤が 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなり、さらに加熱処理により耐熱性及び耐薬品性を付与させる熱硬化剤が下記一般式(1)に示される構造単位からなる硬化剤又は 4 官能以上の脂環式エポキシ系硬化剤から少なくとも 1 種以上選択されたものからなることを特徴とする熱硬化型感光材料。

【化 1】

(57) [Abstract]

[Objective]

pattern-forming material which is used for application which utilizes interlayer insulating film or other relief for the deflector, thin film magnetic head of liquid crystal display element is offered.

[Constitution]

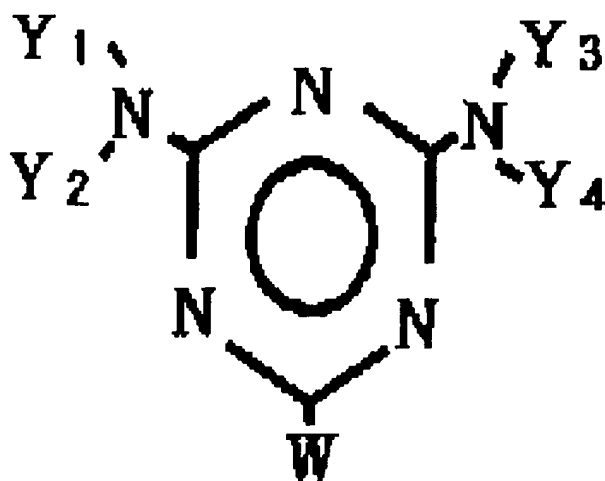
alkali soluble resin, said photosensitizer where said polymer consists of poly vinyl phenol in photosensitive material consisting of polymer, photosensitizer, thermal curing agent and solvent, 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester, furthermore with heat treatment hot flow and thermal curing agent which consists of alicyclic epoxy compound of the melamine compound or four functionalities or more which can form relief pattern which thermal curing is done is contained, At same time thermosetting photosensitive material, which designates that you use inside range of composition which is limited as feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

said alkali soluble resin consists of poly vinyl phenol in thermosetting photosensitive material which consists of the alkali soluble resin, photosensitizer, thermal curing agent and solvent, said photosensitizer consists of 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester, Furthermore from alicyclic epoxy curing agent of curing agent or four functionalities or more which consists of structural unit where thermal curing agent which grants heat resistance and chemical resistance with heat treatment is shown in below-mentioned General Formula (1) at least 1 kind thermosetting photosensitive material, which designates that it consists of those which are selected as feature

[Chemical Formula 1]



(1)

[式中、Wは-NY₅Y₆{Y₅及びY₆はそれぞれ水素又は-CH₂OZ(Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。)}を示す。}又はフェニル基を示し、Y₁ないしY₄はそれぞれ水素又は-CH₂OZ(Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。)}を示す。]

[In Formula, W -NY₅Y₆{Y₅ and Y₆ respective hydrogen or {Y₅ and Y₆ respective hydrogen or -CH₂OZ show (Z shows alkyl group to hydrogen or carbon number 1 to 6 .) . } or shows phenyl group , Y₁ or the Y₄ respective hydrogen or -CH₂OZ shows (Z shows alkyl group to hydrogen or carbon number 1 to 6 .) .]

【請求項 2】

感光剤が固形分に対して 15 ないし 30 重量%であり、熱硬化剤が固形分に対して 10 ないし 30 重量%であることを特徴とする請求項 1に記載の熱硬化型感光材料。

[Claim 2]

photosensitizer vis-a-vis solid component with 15 or 30 weight %, thermal curing agent thermosetting photosensitive material . which is stated in Claim 1 which designates that they are 10 to 30 weight % vis-a-vis solid component as feature

Specification

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【産業上の利用分野】

[Field of Industrial Application]

本発明は、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンを利用する用途に使用可能な感光材料に関するものであり、さらに詳しくは、高解像度なレジストパターンニングが可能で、かつ熱硬化後の耐薬品性に優れており、後処理工程に対する裕度、パターンの信頼性等を向上できる熱流動及び熱硬化した凹凸パターンに使用可能な感光材料に関するものである。

As for this invention, hot flow and being something regarding useable photosensitive material in application which utilizes relief pattern which thermal curing is done, furthermore as for details, high resolution resist patterning being possible, at the same time we are superior in chemical resistance after thermal curing , reliability etc of leeway , pattern for post-treatment step hot flow and thermal curing which it can improve it is something regarding useable photosensitive material in relief pattern which is done.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

[Prior Art]

近年、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンを利用する用途が種々提案され、実用化されてきている。

Recently, hot flow and application which utilizes relief pattern which the thermal curing is done is proposed, has been utilized various .

カラー固体撮像素子、カラー液晶表示素子等のカラーフィルター上に形成されるマイクロ集光レンズ材はその用途のひとつである。

また、特開平 4-243226 号、特開平 5-34730 号に記載されているような液晶素子の反射板又は特開平 4-63351 号に記載されている薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜等もパターンニング、その後の加熱時に流動及び硬化が起こる凹凸形状のパターンを利用できるものである。

このように、種々の用途が提案されてきているが、要求特性は対象品目によって相違がある。

高解像度なパターンを形成し、熱処理により流動及び硬化ができる点は共通であるが、硬化後の必要特性には異なる点が多い。

例えば、マイクロ集光レンズの場合には、レンズ各々の形状が重要であり、集光能を最大限発揮できる流動形状が必要である。

かつ、画素、絵素の面内での均一性が特に重要となる。

マイクロレンズの不均一さは素子、絵素の不良率に直接影響を及ぼす。

また、透明性、耐光性の良否も重視される。

【0003】

一方、液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜に関しては、通常、製造工程の中途段階で使用されるために、その前後にさらされる薬液との相性、後工程中の諸条件に対する安定性、例えば、耐熱性、耐薬品性に優れ、凹凸パターンの形状が変化しないことが重要な項目となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

例えば、半導体集積回路用ポジ型フォトリソをマイクロレンズ材料として使用すると、塗布、プリベーク、露光、現像、熱処理によりマイクロ集光レンズが形成できる。

しかしながら、このレンズの実用的な使用は不可能である。

その理由は種々あるが、レンズ形成後、200 deg C 程度の高温で再加熱すると、パターンが流れて引付く、透明性が極端に低下するといった

micro collimator lens material which is formed on color solid state camera element , color liquid crystal display element or other color filter is one of application .

In addition, also interlayer insulating film etc for thin film magnetic head which is stated in the deflector or Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 63351 number of kind of liquid crystal element which is stated in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 243226 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-34730 number is something which can utilize the pattern of uneven shape where patterning , after that flowing and hardening happen when heating.

this way, various application has been proposed, but required property is difference with object product content .

Point which high resolution forms pattern , can do flowing and hardening with thermal processing is common , but different point is many in required property after hardening.

In case of for example micro collimator lens , each shape of lens being important, light collection talent maximum limit flow shape which can be shown is necessary.

At same time, uniformity with in-plane of pixel , pixel especially becomes important.

irregularity of microlens exerts direct influence on fail ratio of the element , pixel .

In addition, also quality of transparency , light resistance is seriously considered.

[0003]

On one hand, because usually, it is used with halfway step of the production step in regard to interlayer insulating film for deflector , thin film magnetic head of liquid crystal element , it is superior in stability , for example heat resistance , chemical resistance for condition in compatibility , postprocessing of reagent solution which is exposed on front and back it becomes item whose it is important for shape of relief pattern not to change.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

When you use positive type photoresist for for example semiconductor integrated circuit , as microlens material it can form the micro collimator lens with application , prebake , exposure, development and thermal processing .

But, practical use of this lens is impossible .

As for reason there is a various , but when after lens forming, the reheating it does with high temperature of 200 deg C extent , pattern flowing, the pulling * it is attached, it can

問題点があげられる。

一方、同様のポジ型フォトリソを液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜に適用しようとすると、再加熱時にパターンが流れて引付くこと及び熱硬化されていないために耐薬品性に極めて乏しくなること等により使用は不可能である。

【0005】

これらの問題を解決するために、先に我々は、透明性に優れたアルカリ可溶性樹脂、感光剤として 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、加熱処理によりレンズを形成する際に耐熱性及び耐溶剤性を付与させる熱硬化剤、特にメラミン系硬化剤及び溶剤からなるマイクロレンズ用ポジ型感光材料を提供している(特開平 3-223702 号)。

また、特開平 3-189604 号、特開平 3-282403 号、特開平 4-18758 号、特開平 4-18759 号、特開平 4-182650 号、特開平 4-352101 号、特開平 5-158232 号には、同様に、マイクロレンズ形成用材料の開示がある。

これらの感光材料は、マイクロレンズ材としての使用のために開発されており、さらなる機能向上のための改良の余地は残されているものの、マイクロレンズ材としては充分使用可能である。

しかしながら、熱硬化又は光硬化等による架橋を施しても、液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜に使用する場合には、使用される薬剤に対する耐性が不十分であり、膨潤、膜減り等の現象を引き起こし、信頼性、再現性のあるパターン形状が形成維持できない。

【0006】

一方、特開昭 60-39642 号、特開昭 60-263143 号には、アルカリ可溶性樹脂と光酸発生剤及びメラミン樹脂からなる感光材料の開示がある。

これらの感光材料の特徴はパターンニングした際の矩形形状を維持できる耐熱パターンの形成にある。

その使用方法は、1)露光、加熱、再露光、現像、2)露光、現像、再露光、加熱が例示として記

increase problem that transparency decreases extremely.

On one hand, when it tries to apply similar positive type photoresist to interlayer insulating film for deflector, thin film magnetic head of liquid crystal element, pattern flowing at time of reheating, use is impossible pulling * by being attached and etc because the thermal curing it is not done quite becoming scanty in chemical resistance.

[0005]

First we as alkali soluble resin, photosensitizer which is superior in transparency when forming the lens with 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester, heat treatment, offers thermal curing agent, especially melamine curing agent which grants heat resistance and solvent resistance and positive type photosensitive material for microlens which consists of solvent in order to solve these problem, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 223702 number).

In addition, in same way, there is disclosure of microlens forming material in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 189604 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 282403 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 18758 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 18759 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 182650 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 352101 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-158232 number.

These photosensitive material are developed for using as microlens material, margin of improvement for further function improvement although it remains, is satisfactory usable as microlens material.

But, administering crosslinking with such as thermal curing or photocuring, when you use for interlayer insulating film for deflector, thin film magnetic head of liquid crystal element, resistance for chemical which is used being unsatisfactory, it can cause swelling, film reduction or other phenomenon, it cannot form it cannot maintain pattern which has reliability, reproducibility.

[0006]

On one hand, there is disclosure of photosensitive material which consists of the alkali soluble resin and photo acid generator and melamine resin in Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-39642 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-263143 number.

As for feature of these photosensitive material case where patterning it does there is formation of heat resistance pattern which can maintain rectangular shape.

method of use is stated 1) exposing, heating, re-exposing and developing, 2) exposing, developing, re-exposing and heating

載されているが、露光時の潜像である矩形形状を維持するために、主に 130 deg C 以下の低温で加熱するように工夫されている。

これらの特許からは、パターニング後の加熱処理による熱流動及び熱硬化した凹凸パターンを利用する概念は予想すらできない。

[0007]

従って、高解像度なレジストパターンが形成できる機能、パターニング後の加熱処理により熱流動及び熱硬化が同時に引き起こされ、かつ熱硬化後の凹凸パターンが良好な耐薬品性を有する感光材料を開発するためには、新しい思想で、樹脂、感光剤、硬化剤を見出し、最適組成を選別する必要がある。

[0008]

本発明の目的は、上記した問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は上記した必要な特性を充分満足する材料を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような背景をもとに鋭意研究を重ねた結果、ベースポリマーとしてポリビニルフェノールを用い、かつナフトキノンジアジド系感光剤及び加熱処理により耐熱性及び耐薬品性を付与させる熱硬化剤からなり、かつ限定された組成の感光材料が上述の課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂がビニルフェノール重合体であり、感光剤として 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤としてメラミン系化合物又は 4 官能以上の脂環式エポキシ系化合物から少なくとも 1 種以上選択された硬化剤及び溶剤からなる熱硬化型感光材料である。

[0010]

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0011]

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のビニルフェノール重合体は、溶剤に可溶であり、皮膜形成可能であることが前提である。

as illustration, but in order to heat in order to maintain rectangular shape which is a latent image when exposing, mainly with low temperature of 130 deg C or less, it is devised.

From these patent, hot flow or concept which utilizes relief pattern which thermal curing is done even expectation is not possible with the heat treatment after patterning.

[0007]

Therefore, high resolution it depends on heat treatment after function and the patterning which can form resist pattern and hot flow and thermal curing are pulled up simultaneously, in order to develop photosensitive material which possesses the chemical resistance where at same time relief pattern after thermal curing is satisfactory, it is necessary with new idea, to discover resin, photosensitizer, curing agent, to sort optimum composition.

[0008]

As for objective of this invention, considering to problem which was inscribed, being something which it is possible, objective is to offer material which satisfactory it is satisfied necessary characteristic which was inscribed.

[0009]

[Means to Solve the Problems]

these inventors, consists of thermal curing agent which grants heat resistance and chemical resistance background a this way on basis of result of diligent research, as the base polymer making use of poly vinyl phenol, at same time with naphthoquinone diazide photosensitizer and heat treatment discovers fact that photosensitive material of composition which at same time is limited can solve above-mentioned problem and the this invention it is something which reaches to completion.

namely, this invention, alkali soluble resin being vinyl phenol polymer, at least 1 kind is thermosetting photosensitive material which consists of curing agent and solvent which are selected from alicyclic epoxy compound of melamine compound or four functionalities or more as 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester, thermal curing agent as photosensitizer.

[0010]

Below, this invention is explained furthermore in detail.

[0011]

As for vinyl phenol polymer of alkali soluble resin in this invention, with soluble, fact that it is film formation possible is premise in solvent.

フェノール成分はアルカリ可溶性と硬化剤との硬化に働く。

分子量に関しては、重量平均分子量で3000~17000が好ましく、この範囲内であれば十分なレジスト機能を有するアルカリ可溶性と熱硬化後の十分な耐薬品性とを合せ持つ樹脂となる。

【0012】

本発明における感光剤としては、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルであり、これはアルカリ現像液に対して、未露光部では溶解阻止、露光部では溶解促進効果を付与するためである。

【0013】

1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルのエステル成分としては特性を維持できるものであれば特に限定するものではないが、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、フェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸フェニル等をあげることができる。

【0014】

本発明に用いられる熱硬化剤は特性を低下させなければ、特に限定するものではないが、その特性が極めて優れているのは下記一般式(1)で示すメラミン系化合物又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物から少なくとも1種以上選択された硬化剤である。

【0015】

【化2】

phenol component works in hardening of alkali solubility and curing agent .

In regard to molecular weight , if 3000 - 17000 is desirable with weight average molecular weight and it is inside this range, it adjusts satisfactory chemical resistance after alkali solubility and thermal curing which possess satisfactory resist function and it becomes resin which it has.

【0012】

With 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester , this is as photosensitizer in this invention , in order with unexposed part with dissolution prevention , exposed part to grant solubility-promoting effect , vis-a-vis alkali development liquid .

【0013】

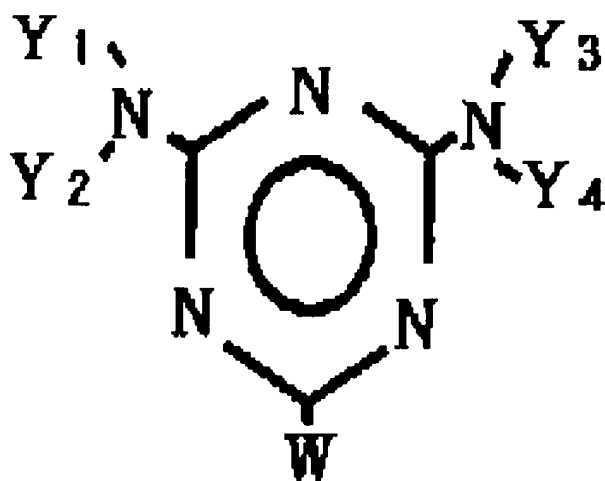
If it is something which can maintain characteristic 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester as the ester component , it is not something which especially is limited. It can list for example 2, 4- dihydroxy benzophenone , 2, 3, 4- trihydroxy benzophenone , 2, 3, 4, 4*-tetrahydroxy benzophenone , 2, 2*, 3, 4, 4*-pentahydroxy benzophenone , phenol , 1, 3- dihydroxybenzene , 1, 3, 5-trihydroxy benzene , methyl gallate , ethyl gallate , gallic acid phenyl etc.

【0014】

As for thermal curing agent which is used for this invention it is not something which if it does not decrease, especially limits characteristic . Fact that characteristic quite is superior at least 1 kind is curing agent which is selected from alicyclic epoxy compound of melamine compound or four functionalities or more which is shown with below-mentioned General Formula (1).

【0015】

[Chemical Formula 2]



(1)

[0016]

[式中、Wは-NY₅Y₆{Y₅及びY₆はそれぞれ水素又は-CH₂OZ(Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。)}又はフェニル基を示し、Y₁ないしY₄はそれぞれ水素又は-CH₂OZ(Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。)}を示す。]なお、前記一般式におけるZのアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等があげられる。

[0017]

具体的には、メラミン系化合物としては、ヘキサメチロールメラミン及びアルキル化ヘキサメチロールメラミン、部分メチロール化メラミン及びそのアルキル化体、テトラメチロールベンゾグアニミン及びアルキル化テトラメチロールベンゾグアニミン部分メチロール化ベンゾグアニミン及びそのアルキル化体等があげられる。

また、4官能以上の脂環式エポキシ系化合物としては、例えば、下記一般式(2)に示すオリゴマー、ポリマー、4官能脂環式エポキシ樹脂[市販品、エポリド(商標)GT-400(ダイセル化学工業製)]等があげられる。

[0018]

[化3]

[0016]

Furthermore [In Formula, W -NY₅Y₆ {Y₅ and Y₆ respective hydrogen or -CH₂OZ show (Z shows alkyl group to hydrogen or carbon number 1 to 6 .) . } or shows phenyl group , Y₁ or the Y₄ respective hydrogen or -CH₂OZ shows (Z shows alkyl group to hydrogen or carbon number 1 to 6 .) .], you can list methyl group , ethyl group , n- propyl group , isopropyl group , n- butyl group , isobutyl group , t-butyl group , n- amyl group , isoamyl group , n- hexyl group , cyclohexyl group etc as alkyl group of Z in aforementioned General Formula .

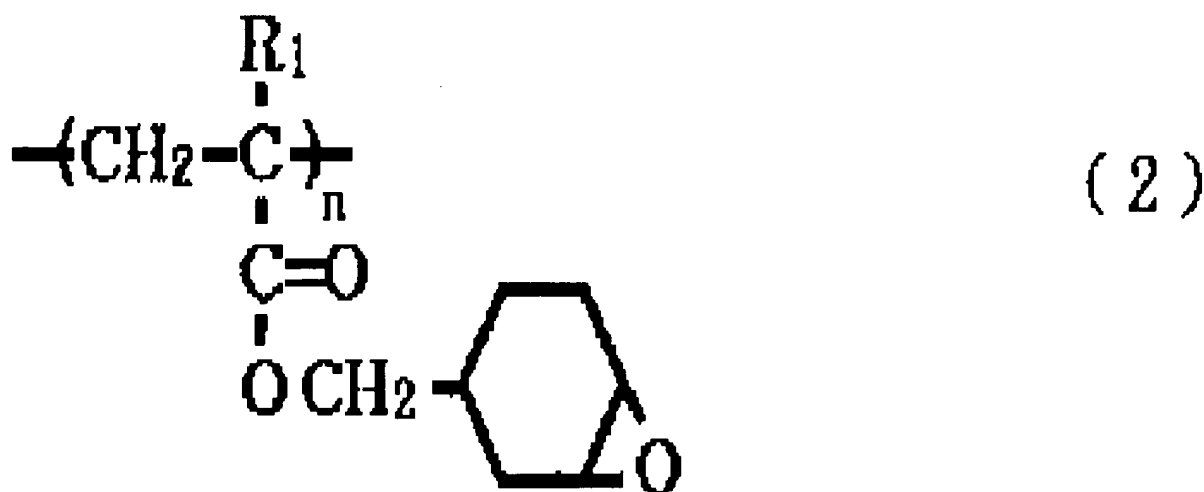
[0017]

Concretely, you can list hexa methylol melamine and alkylation hexa methylol melamine , portion methylolated melamine and its alkylated compound , tetra methylol benzoguanamine and the alkylation tetra methylol benzoguanamine partially methylolated benzoguanamine and its alkylated compound etc as melamine compound .

In addition, you can list oligomer , polymer , quaternary alicyclic epoxy resin [commercial product , [eporiido] (trademark) GT -400 (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make)] etc which is shown in for example below-mentioned General Formula (2) as alicyclic epoxy compound of four functionalities or more .

[0018]

[Chemical Formula 3]



【0019】

[式中、 R_1 は水素又はメチル基を示し、 n は 4 以上の整数を示す。]本発明における熱硬化剤として、メラミン系化合物及び/又は 4 官能以上の脂環式エポキシ系化合物を選択したのは、熱流動及び熱硬化がポリビニルフェノールとの限定された組成において最も効果的になるためである。

【0020】

さらに、熱硬化剤として、特性を低下させない範囲で、他の熱硬化剤、例えば、脂肪族又は芳香族エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、多官能不飽和化合物等を添加してもよい。

【0021】

本発明の熱硬化型感光材料において樹脂と感光剤及び熱硬化剤との組成比は特性を維持できる範囲内で種々変化させることが可能であるが、以下の範囲が好ましい。

感光剤は固形分に対して 15~30 重量%、熱硬化剤は固形分に対して 10~30 重量%が良好である。

この範囲内では、密着性、透明性、感度、解像度、熱流動、熱硬化が良好な安定した特性を保証できる。

特に、熱硬化剤については、この範囲内で、熱流動による凹凸パターンの制御が容易になり、充分使用に耐えうる耐薬品性も有する。

さらに、熱硬化剤は固形分に対して 14~30 重

【0019】

Fact that alicyclic epoxy compound of melamine compound and/or four functionalities or more is selected as thermal curing agent in the [In Formula, $R_{₁}$ shows hydrogen or methyl group, n shows integer of 4 or more.] this invention, is because most it becomes effective, in composition where the hot flow and thermal curing are limited poly vinyl phenol.

【0020】

Furthermore, characteristic in range which does not decrease, it is possible to add other thermal curing agent, for example aliphatic or aromatic epoxy compound, isocyanate type compound, polyfunctional unsaturated compound etc as thermal curing agent.

【0021】

Of resin and as for composition ratio of photosensitizer and thermal curing agent various it is possible inside range which can maintain characteristic in the thermosetting photosensitive material of this invention to change, but range below is desirable.

As for 15 - 30 weight %, thermal curing agent 10 - 30 weight % are satisfactory vis-a-vis the solid component as for photosensitizer vis-a-vis solid component.

Inside this range, adhesion, transparency, sensitivity, resolution, hot flow, thermal curing is satisfactory and characteristic which is stabilized can be guaranteed.

Especially, it possesses also chemical resistance where inside this range, with hot flow control of relief pattern becomes easy concerning thermal curing agent, can withstand satisfactory use.

Furthermore, as for thermal curing agent 14 - 30 weight % are

量%がより好ましく、この範囲内においては薬品に対する膨潤が全く認められず、後処理工程の間も非常に優れた特性を維持できる。

これに対し、熱硬化剤が固形分に対して 10 重量%未満の場合には、熱流動による凹凸パターンの形成は可能であるが、十分な硬化が起こらないために耐薬品性を低下させるようになる。

また、レジスト機能に相当するパターニング時の現像残りであるスカムも多数存在するようになり、感光剤添加量の増大によるスカム発生防止を試みても感度低下という犠牲を払わなければならない。

一方、熱硬化剤が固形分に対して 30 重量%を超える場合には、硬化は十分に達成できるが、パターンの熱流動の制御が困難になり、凹凸形状不良、リフローによるパターンの融着を引き起こすという問題点が生ずる。

【0022】

本発明における熱硬化型感光材料に、さらに、熱硬化を促進するための硬化助剤を添加することは、比較的低温でかつ短時間で硬化を終了させることができ、また、耐薬品性をさらに向上することができるので好ましい。

【0023】

ここに、硬化助剤としては、保存安定性が良好で十分な熱硬化性を有するものであれば特に限定するものではなく、例えば、潜在性熱酸発生剤、潜在性光酸発生剤、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸、イミダゾール化合物が使用できる。

【0024】

具体的には、熱酸発生剤として、有機ハロゲン化合物、オニウム塩があげられ、各々、有機ハロゲン化合物ではトリハロメチル基含有トリアジン化合物やオキサジアゾール化合物等があげられ、オニウム塩ではアリルジアゾニウム塩、(ジ)アリルヨードニウム塩、(ジ、トリ)アリルスルホニウム塩等があげられる。

【0025】

カルボン酸無水物としては、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ(エチルオクタデカン二酸)無水物等の脂肪族酸無水物があげられ、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル

more desirable vis-a-vis solid component, cannot completely recognize swelling for the chemical in inside this range, characteristic where also between of post-treatment step is superior in unusual can be maintained.

Vis-a-vis this, when thermal curing agent it is under 10 weight % vis-a-vis the solid component, formation of relief pattern is possible with hot flow, but it reaches point where chemical resistance it decreases because satisfactory hardening does not happen.

In addition, also scum which is a developing residue at time of patterning which is suitable to resist function large number reaches point where it exists, tries scum prevention with increase of photosensitizer addition quantity and must pay sacrifice, sensitivity decrease.

On one hand, when thermal curing agent it exceeds 30 weight % vis-a-vis solid component, it can achieve hardening to satisfactory, but control of hot flow of the pattern becomes difficult, problem that occurs causes melt adhesion of the pattern with uneven shape deficiency, reflow.

【0022】

In thermosetting photosensitive material in this invention, furthermore, as for adding auxiliary curing agent in order to promote thermal curing, and it to be possible with relatively low temperature to end hardening with short time, in addition, because chemical resistance furthermore it can improve, it is desirable.

【0023】

Here, storage stability being satisfactory as auxiliary curing agent, if it is something which possesses satisfactory thermosetting, it is not something which especially is limited, you can use for example latency thermal acid generator, latency photo acid generator, polybasic carboxylic acid anhydride, polybasic carboxylic acid, imidazole compound.

【0024】

Concretely, it can increase organohalogen compound, onium salt as thermal acid generator, each, with organohalogen compound can list trihalomethyl group content triazine compound and oxadiazole compound, etc with the onium salt can list allyl diazonium salt, (di) allyl iodonium salt, (di, tri) allyl sulfonium salt etc.

【0025】

As carboxylic acid anhydride, it can increase poly adipic acid anhydride, poly azelaic acid anhydride, poly sebacic acid anhydride, poly (ethyl octadecanedioic acid) anhydride or other aliphatic acid anhydride, can increase the methyl tetrahydrophthalic anhydride, methyl hexahydrophthalic

酸、無水メチルハイミッ酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等の脂環式酸無水物があげられ、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリトリメリテート等の芳香族酸無水物があげられ、無水ヘット酸、テトラブromo無水フタル酸等のハロゲン系酸無水物があげられる。

[0026]

カルボン酸としては、脂肪酸酸無水物、脂環式酸無水物、芳香族酸無水物、ハロゲン系酸無水物の加水分解物、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、マロン酸、イタコン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸等があげられる。

[0027]

イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2-エチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4,5-ジ(シアノエトキシメチル)イミダゾール等があげられる。

[0028]

本発明の熱硬化型感光材料は上記のポリビニルフェノールからなるアルカリ可溶性樹脂、感光剤及び熱硬化剤から構成されるものであり、各々の材料の組み合わせに特徴がある。

即ち、樹脂がポリビニルフェノールであり、最適な分子量範囲内の選択及び感光剤、硬化剤と

anhydride, anhydride methyl himic acid, hexahydrophthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, trialkyl tetrahydrophthalic anhydride, methyl cyclohexene dicarboxylic acid anhydride or other alicyclic acid anhydride, can increase phthalic anhydride, trimellitic anhydride, pyromellitic anhydride, benzophenone tricarboxylic acid anhydride, benzophenone tetracarboxylic acid anhydride, ethyleneglycol bis trimellitate, glycerol tris trimellitate or other aromatic acid anhydride, can increase HET anhydride, tetra bromo phthalic anhydride or other halogen type acid anhydride.

[0026]

As carboxylic acid, you can list hydrolysate, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, butane tetracarboxylic acid, maleic acid, malonic acid, itaconic acid, 1, 2, 4-cyclohexane tricarboxylic acid, cyclopentane tetracarboxylic acid, 1, 4, 5, 8-naphthalene tetracarboxylic acid etc of aliphatic acid anhydride, alicyclic acid anhydride, aromatic acid anhydride, halogen type acid anhydride.

[0027]

As imidazole compound, 2-methyl imidazole, 2-ethyl-4-methyl imidazole, 2-undecyl imidazole, 2-heptadecyl imidazole, 2-phenyl imidazole, 1-benzyl-2-methyl imidazole, 1-cyanoethyl-2-methyl imidazole, 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole, 1-cyanoethyl-2-undecyl imidazole, 1-cyanoethyl-2-undecyl imidazolium *trimellitate, 2-methyl imidazolium *isocyanurate, 2-phenyl imidazolium *isocyanurate, 2,4-diamino-6-[2-methyl imidazolyl-(1)]-ethyl-S-triazine, 2,4-diamino-6-[2-ethyl imidazolyl-(1)]-ethyl-S-triazine, 2,4-diamino-6-[2-undecyl imidazolyl-(1)]-ethyl-S-triazine, 2-phenyl-4,5-dihydroxy methyl imidazole, 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethyl imidazole, 1-cyanoethyl-2-phenyl-4,5-di you can list the(cyano ethoxymethyl) imidazole etc.

[0028]

As for thermosetting photosensitive material of this invention being something which configuration is done from alkali soluble resin, photosensitizer and thermal curing agent which consist of above-mentioned poly vinyl phenol, there is a feature in combination of each material.

Namely, resin being poly vinyl phenol, with selection inside optimum molecular weight range and optimum combination

の最適な組み合わせで、十分なレジスト機能を有し、かつ十分な熱流動及び熱硬化を与えることが特徴になる。

【0029】

感光剤は 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを用い、ポリビニルフェノールと混合することによって、アルカリ現像液に膨潤しない高解像度のレジストが実現できる。

また、熱硬化剤は耐熱性、耐薬品性を付与するために必要である。

特に、熱流動と同時に熱硬化を行うことができるため、工程上非常に有利になる。

【0030】

本発明の熱硬化型感光材料は、樹脂、感光剤及び熱硬化剤を固形分が 10~40 重量部になるように適当な溶剤に溶解して得られる。

溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、ジエチレングリコールモノあるいはジアルキルエーテル類、乳酸アルキルエステル類、アルコキシプロピオン酸アルキルエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジアセトンアルコール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン等があげられる。

これらの溶剤は単独又は2種以上混合して用いることができる。

また、必要に応じて、塗布性を改良するために、ノニオン系、フッ素系、シリコン系、アクリル系オリゴマー等の界面活性剤を添加することができる。

さらに、必要があれば他の相溶性のある添加物を配合することができる。

【0031】

本発明の熱硬化型感光材料は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等によるレジストパターン形成のために用いることができ、感度、解像度に優れている。

特に、パターン形成後にベーク処理を行うことに

with photosensitizer, curing agent, it possesses satisfactory resist function, it becomes feature at same time to give satisfactory hot flow and thermal curing.

【0029】

photosensitizer 1, by fact that it mixes with poly vinyl phenol making use of 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester, can actualize resist of high resolution which swelling is not done in alkali development liquid.

In addition, thermal curing agent is necessary in order to grant heat resistance, chemical resistance.

Especially, because it is possible, to do thermal curing simultaneously with hot flow, in unusual on step it becomes profitable.

【0030】

thermosetting photosensitive material of this invention is acquired, in order for solid component to become 10 - 40 parts by weight, melting resin, photosensitizer and thermal curing agent in suitable solvent.

As solvent, for example ethyleneglycol monoalkyl ether and its acetate, propylene glycol monoalkyl ether and its acetate, the diethylene glycol mono or di alkyl ethers, lactic acid alkyl ester, alkoxy propanoic acid alkyl ester and you can list methylethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone or other ketones, ethylacetate, butyl acetate or other acetic acid esters, methyl alcohol, ethyl alcohol or other alcohols, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons, diacetone alcohol, dimethylacetamide, dimethylformamide, N-methyl pyrrolidone, γ -butyrolactone etc.

alone, 2 kinds or more mixing, you can use these solvent.

In addition, nonionic type, fluorine type, silicon type, acrylic oligomer or other boundary surfactant can be added in order to improve according to need, coating property.

Furthermore, if there is a necessity, additive which has other compatibility can be combined.

【0031】

Be able to use thermosetting photosensitive material of this invention, because of resist pattern formation with such as ultraviolet light, deep ultraviolet light, electron beam, X-ray, it is superior in sensitivity, resolution.

Especially, by fact that baking is done after pattern

よって、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンが形成できる。

【0032】

本発明の熱硬化型感光材料を用いて放射線照射によるレジストパターンを形成する際の使用法は特に限定するものではなく慣用の方法に従って行うことができる。

また、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンはレジストパターン形成後加熱処理を行うことによって得られる。

例えば、まず、感光性樹脂溶液は本発明のアルカリ可溶性樹脂、感光剤及び熱硬化剤を溶剤に溶解し、濾過(例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 孔径程度のフィルターにて)によって不溶分を除去することにより調製される。

感光性樹脂溶液をシリコンウエハー、ガラス等の基板上又はシリコンウエハー、ガラス上にハードベークした樹脂上にスピコートし、プレベークすることによって感光性樹脂膜が得られる。

その後、縮小投影露光装置、プロキシミティーアライナー、ミラープロジェクション、電子線露光装置等にて露光を行い、現像、リンスすることによってレジストパターンを形成できる。

現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ水溶液、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第1アミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第2アミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ水溶液中にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

塗布、ベーク、露光、現像、リンス等その他の手法は集積回路等を製造するためのレジストパターン形成における常法に従うことができる。

【0033】

以上のようにしてレジストパターンは形成可能である。

次に、熱流動及び熱硬化した凹凸パターンは、形成したレジストパターンを、ホットプレート上又

formation, the hot flow and it can form relief pattern which thermal curing is done.

【0032】

When forming resist pattern with irradiation making use of thermosetting photosensitive material of the this invention, use method is not something which especially is limited and you follow to usual method and can do.

In addition, hot flow and relief pattern which thermal curing is done is acquired by fact that heat treatment after resist pattern formation is done.

for example first, photosensitive resin solution melts alkali soluble resin, photosensitizer and thermal curing agent of this invention in solvent, is manufactured by removing insoluble fraction with the filtration (With filter of for example $0.1\mu\text{m}$ hole diameter extent).

photosensitive resin solution on silicon wafer, glass or other group sheet or on silicon wafer, glass spin coating is done on resin which hard bake is done, photosensitive resin film is acquired by fact that the prebake it does.

After that, reduction projection aligner, [purokishimiti aranaa], it exposes with such as mirror projection, electron beam exposure equipment, development and it forms resist pattern by fact that rinse it does.

As developer, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, sodium silicate, sodium metasilicate, ammonia water or other inorganic aqueous alkali solution, ethylamine, *n*-propyl amine or other first amine, diethylamine, di-*n*-butylamine or other secondary amine, triethylamine, methyl diethylamine or other tertiary amine, dimethyl ethanolamine, triethanolamine or other alcohol amine, tetramethyl ammonium hydroxide, tetraethyl ammonium hydroxide, choline or other organic aqueous alkali solution can be used.

Furthermore, suitable amount adding alcohols, boundary surfactant in the above-mentioned aqueous alkali solution, it can also use.

Such as application, bake, exposure, development and rinse as for other technique it can follow conventional method in resist pattern formation in order to produce integrated circuit etc.

【0033】

resist pattern is formable like above.

Next, hot flow and relief pattern which thermal curing is done, on hot plate or in convection oven specified time heat

はコンベクションオープン中にて 130~200 deg C、好ましくは 150~200 deg C の所定温度、1~30 分程度の所定時間加熱処理することによって形成できる。

熱流動の凹凸形状及び耐薬品性付与のための熱硬化の程度等は設定条件により任意に選択することができる。

[0034]

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0035]

実施例 1

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量 7900(ポリスチレン換算))55g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)20g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

[0036]

次に、シリコン基板上にレジスト溶液を回転塗布により、1.5 μ m 厚のレジスト膜を作成し、90 deg C、90 秒間ホットプレート上にてプリベークを行った。

その後、g 線縮小投影露光装置(DSW-6300A、GCA)にて露光し、0.55%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像した。

パターンニングは 500mJ/cm² で 0.7 μ m/L/S を解像することができた。

パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

[0037]

次に、得られた 5 μ m/L/S パターンを 150 deg C、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

[0038]

treatment of certain temperature, 1~30 amount extent of 130 - 200 deg C, preferably 150~200 deg C can form resist pattern which was formed, by fact that it does.

It can select in option as for uneven shape of hot flow and extent etc of thermal curing for chemical resistance grant due to set condition .

[0034]

[Working Example(s)]

this invention furthermore is explained in detail below, with Working Example ,but this invention is not something which is limited in these.

[0035]

Working Example 1

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, hexamethoxy methylol melamine of 55 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 20 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter , manufactured resist solution . poly vinyl phenol

[0036]

Next, resist film of 1.5 μ m thick was drawn up on silicon substrate resist solution with spin coating , prebake was done on 90 deg C, 90second hot plate .

After that, it exposed with g-line reduction projection aligner (DSW-6300A, GCA), developed with 0.55% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution .

patterning could dissect 0.7 μ m L/S with 500 mJ/cm² .

Also adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

[0037]

Next, 5 μ m L/S pattern which are acquired were heated on 150 deg C, 10 min hot plate , flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

[0038]

さらに、150 deg C、10 分間加熱後、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg C メチルエチルケトンに 10 分、25 deg C イソプロピルアルコールに 10 分、25 deg C キシレンに 10 分、40 deg C 硝酸に 5 分、100 deg C ジクロロベンゼンに 10 分、25 deg C ジメチルスルホキシドに 5 分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。

また、レジスト溶液は 3 ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0039】

実施例 2

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量 7900(ポリスチレン換算))60g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)15g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0040】

その後、実施例 1 と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.55%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは 1000mJ/cm² で 0.7 μ m L/S を解像することができた。

パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0041】

次に、得られた 5 μ m L/S パターンを 170 deg C、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0042】

さらに、170 deg C、10 分間加熱後、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg C メチルエチルケトンに 10 分、25 deg C イソプロピルアルコールに 10 分、25 deg C キシレンに 10 分、40 deg C 硝酸に 5

Furthermore, 150 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30minute it adds heats is executed, in 25 deg C methylethyl ketone in 10 min , 25 deg C isopropyl alcohol in 10 min , 25 deg C xylene in 10 min , 40 deg C nitric acid in 5 min , 100 deg C dichlorobenzene in 10 min , 25 deg C dimethyl sulfoxide in 5 min or other treatment solution each when itsoaks, you did not observe surface roughening which includes film reduction , swelling .

In addition, resist solution 3 months leaving, could not recognize either the precipitation of photosensitizer , it was a stability.

【0039】

Working Example 2

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, hexamethoxy methylol melamine of 60 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 15 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter , manufactured resist solution . poly vinyl phenol

【0040】

After that, application , it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.55% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution , patterning could dissect 0.7 μ m L/S with 1000 mJ/cm².

Also adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

【0041】

Next, 5 μ m L/S pattern which are acquired were heated on 170 deg C, 10 min hot plate , flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

【0042】

Furthermore, 170 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30minute it adds heats is executed, in 25 deg C methylethyl ketone in 10 min , 25 deg C isopropyl alcohol in 10 min , 25 deg C xylene in 10 min , 40 deg C nitric acid in 5 min , 100 deg C dichlorobenzene

分、100 deg C ジクロロベンゼンに 10 分、25 deg C ジメチルスルホキシドに 5 分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。

また、レジスト溶液は 3 ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0043】

実施例 3

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量 7900(ポリスチレン換算))60g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)20g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナムイド製、サイメル(商標)-303)20g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0044】

その後、実施例 1 と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.52%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターニングは 600mJ/cm² で 0.8 μ m/L/S を解像することができた。

パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0045】

次に、得られた 5 μ m/L/S パターンを 150 deg C、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0046】

さらに、150 deg C、10 分間加熱後、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg C メチルエチルケトンに 10 分、25 deg C イソプロピルアルコールに 10 分、25 deg C キシレンに 10 分、40 deg C 硝酸に 5 分、100 deg C ジクロロベンゼンに 10 分、25 deg C ジメチルスルホキシドに 5 分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。

また、レジスト溶液は 3 ヶ月放置しても感光剤の

in 10 min , 25 deg Cdimethyl sulfoxide in 5 min or other treatment solution each when itsoaks, you did not observe surface roughening which includes film reduction , swelling .

In addition, resist solution 3 months leaving, could not recognize either theprecipitation of photosensitizer , it was a stability.

【0043】

Working Example 3

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 20 g, hexamethoxy methylol melamine of60 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 20 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter , manufactured resist solution . poly vinyl phenol

【0044】

After that, application , it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.52% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution , patterning could dissect 0.8 μ m L/S with 600 mJ/cm².

Also adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was notrecognized in pattern which dissects.

【0045】

Next, 5 μ m L/Spattern which are acquired were heated on 150 deg C, 10 min hot plate , flowingand hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

【0046】

Furthermore, 150 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30minute it adds heats is executed, in 25 deg Cmethylethyl ketone in 10 min , 25 deg Cisopropyl alcohol in10 min , 25 deg Cxylene in 10 min , 40 deg Cnitric acid in 5 min , 100 deg Cdiclorobenzene in 10 min , 25 deg Cdimethyl sulfoxide in 5 min or other treatment solution each when itsoaks, you did not observe surface roughening which includes film reduction , swelling .

In addition, resist solution 3 months leaving, could not recognize either theprecipitation of photosensitizer , it was a

析出も認められず、安定であった。

【0047】

実施例 4

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-4P、重量平均分子量10800(ポリスチレン換算))55g、没食子酸メチルの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)20g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270gを混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0048】

その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.60%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは 350mJ/cm²で 0.8 μ m/L/S を解像することができた。

パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0049】

次に、得られた 5 μ m/L/S パターンを 160 deg C、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0050】

さらに、160 deg C、10 分間加熱後、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg C メチルエチルケトンに 10 分、25 deg C イソプロピルアルコールに 10 分、25 deg C キシレンに 10 分、40 deg C 硝酸に 5 分、100 deg C ジクロロベンゼンに 10 分、25 deg C ジメチルスルホキシドに 5 分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。

また、レジスト溶液は 3 ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0051】

実施例 5

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量

stability.

【0047】

Working Example 4

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-4P, weight average molecular weight 10800 (calculation based on polystyrene) 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, hexamethoxy methylol melamine of 55 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 20 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter , manufactured resist solution . poly vinyl phenol

【0048】

After that, application , it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.60% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution , patterning could dissect 0.8 μ m L/S with 350 mJ/cm².

Also adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

【0049】

Next, 5 μ m L/S pattern which are acquired were heated on 160 deg C, 10 min hot plate , flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

【0050】

Furthermore, 160 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30 minute it adds heats is executed, in 25 deg C methyl ethyl ketone in 10 min , 25 deg C isopropyl alcohol in 10 min , 25 deg C xylene in 10 min , 40 deg C nitric acid in 5 min , 100 deg C dichlorobenzene in 10 min , 25 deg C dimethyl sulfoxide in 5 min or other treatment solution each when it soaks, you did not observe surface roughening which includes film reduction , swelling .

In addition, resist solution 3 months leaving, could not recognize either the precipitation of photosensitizer , it was a stability.

【0051】

Working Example 5

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average

7900(ポリスチレン換算))55g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、イミノ基型ブトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-1158)20g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0052】

その後、実施例 1 と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.75%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは 500mJ/cm² で 0.8 μ m L/S を解像することができた。

パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0053】

次に、得られた 5 μ m L/S パターンを 150 deg C、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0054】

さらに、150 deg C、10 分間加熱後、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg C メチルエチルケトンに 10 分、25 deg C イソプロピルアルコールに 10 分、25 deg C キシレンに 10 分、40 deg C 硝酸に 5 分、100 deg C ジクロロベンゼンに 10 分、25 deg C ジメチルスルホキシドに 5 分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。

また、レジスト溶液は 3 ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0055】

実施例 6

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量 7900(ポリスチレン換算))50g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、4 官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、エポリド(商標)GT-400)25g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエ

molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, imino group type butoxy methylol melamine of 55 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 1158) 20 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter , manufactured resist solution . poly vinyl phenol

【0052】

After that, application , it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.75% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution , patterning could dissect 0.8 μ m L/S with 500 mJ/cm².

Also adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

【0053】

Next, 5 μ m L/Spattern which are acquired were heated on 150 deg C, 10 min hot plate , flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

【0054】

Furthermore, 150 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30minute it adds heats is executed, in 25 deg C methylethyl ketone in 10 min , 25 deg Cisopropyl alcohol in 10 min , 25 deg C xylene in 10 min , 40 deg C nitric acid in 5 min , 100 deg C dichlorobenzene in 10 min , 25 deg C dimethyl sulfoxide in 5 min or other treatment solution each when itsoaks, you did not observe surface roughening which includes film reduction , swelling .

In addition, resist solution 3 months leaving, could not recognize either the precipitation of photosensitizer , it was a stability.

【0055】

Working Example 6

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, quaternary alicyclic epoxy resin of 50 g, methyl gallate (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make, [eporiido] (trademark) GT -400) 25 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate

チレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0056】

その後、実施例 1 と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.7% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは 400 mJ/cm² で 0.8 μ m L/S を解像することができた。

パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0057】

次に、得られた 5 μ m L/S パターンを 150 deg C、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0058】

さらに、150 deg C、10 分間加熱後、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg C メチルエチルケトンに 10 分、25 deg C イソプロピルアルコールに 10 分、25 deg C キシレンに 10 分、40 deg C 硝酸に 5 分、100 deg C ジクロロベンゼンに 10 分、25 deg C ジメチルスルホキシドに 5 分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。

また、レジスト溶液は 3 ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0059】

実施例 7

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量 7900(ポリスチレン換算))60g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、多官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、サイクロマー(商標)M-100 重合体、重量平均分子量 5000(GPC 測定値、ポリスチレン換算))15g、弗素系界面活性剤(住友スリー M 製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

(trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter, manufactured resist solution. poly vinyl phenol

【0056】

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.7% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, patterning could dissect 0.8 μ m L/S with 400 mJ/cm².

Also adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

【0057】

Next, 5 μ m L/S pattern which are acquired were heated on 150 deg C, 10 min hot plate, flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

【0058】

Furthermore, 150 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30 minute it adds heats is executed, in 25 deg C methyl ethyl ketone in 10 min, 25 deg C isopropyl alcohol in 10 min, 25 deg C xylene in 10 min, 40 deg C nitric acid in 5 min, 100 deg C dichlorobenzene in 10 min, 25 deg C dimethyl sulfoxide in 5 min or other treatment solution each when it soaks, you did not observe surface roughening which includes film reduction, swelling.

In addition, resist solution 3 months leaving, could not recognize either the precipitation of photosensitizer, it was a stability.

【0059】

Working Example 7

Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make, Cyclomer (trademark) M-100 polymer, weight average molecular weight 5000 (GPC measurement value, calculation based on polystyrene) 15 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter, manufactured resist solution. Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, polyfunctional alicyclic epoxy resin of 60 g, methyl gallate poly vinyl phenol

【0060】

その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは1000mJ/cm²で0.8μmL/Sを解像することができた。

パターンの密着性も良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0061】

次に、得られた5μmL/Sパターンを180 deg C、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg Cで加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0062】

さらに、180 deg C、10分間加熱後、200 deg C、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg Cメチルエチルケトンに10分、25 deg Cイソプロピルアルコールに10分、25 deg Cキシレンに10分、40 deg C硝酸に5分、100 deg Cジクロロベンゼンに10分、25 deg Cジメチルスルホキシドに5分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。

また、レジスト溶液は3ヶ月放置しても感光剤の析出も認められず、安定であった。

【0063】

実施例 8

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算))52g、没食子酸メチルの1,2-ナフトキノンジアドスルホン酸エステル(トリエステル体)24g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)12g、4官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、エポリド(商標)GT-400)12g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0064】

その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露

【0060】

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.8% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, patterning could dissect 0.8μm L/S with 1000 mJ/cm².

Also adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

【0061】

Next, 5μm L/S pattern which are acquired were heated on 180 deg C, 10 min hot plate, flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

【0062】

Furthermore, 180 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30 minute it adds heats is executed, in 25 deg C methyl ethyl ketone in 10 min, 25 deg C isopropyl alcohol in 10 min, 25 deg C xylene in 10 min, 40 deg C nitric acid in 5 min, 100 deg C dichlorobenzene in 10 min, 25 deg C dimethyl sulfoxide in 5 min or other treatment solution each when it soaks, you did not observe surface roughening which includes film reduction, swelling.

In addition, resist solution 3 months leaving, could not recognize either the precipitation of photosensitizer, it was a stability.

【0063】

Working Example 8

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 24 g, hexamethoxy methylol melamine of 52 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) -303) 12 g, quaternary alicyclic epoxy resin (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make, [eporiido] (trademark) GT-400) 12 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1μm filter, manufactured resist solution. poly vinyl phenol

【0064】

After that, application, it exposed with method which is

光、現像を行った。

0.60%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは 600mJ/cm² で 0.8 μm/L/S を解像することができた。

パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0065】

次に、得られた 5 μm/L/S パターンを 160 deg C、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0066】

さらに、160 deg C、10 分間加熱後、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg C メチルエチルケトンに 10 分、25 deg C イソプロピルアルコールに 10 分、25 deg C キシレンに 10 分、40 deg C 硝酸に 5 分、100 deg C ジクロロベンゼンに 10 分等の処理液に各々浸漬したところ、膜減り、膨潤を含めた表面荒れは観察されなかった。

【0067】

比較例 1

ヘキサメトキシメチロールメラミンを添加しない以外は実施例 1 と同様のレジスト溶液を用いて、実施例 1 と同様の方法にて繰返した。

【0068】

凹凸形状のパターン形成までは、充分可能であったが、200 deg C で加熱した際には、さらに流動が進み、初期の凹凸を維持できなかった。

【0069】

また、耐薬品性においては、例えば、メチルエチルケトンに浸漬すると溶解した。

【0070】

比較例 2

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量 7900(ポリスチレン換算))72g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)13g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナムイド製、サイメル(商標)-303)15g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチ

similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.60% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, patterning could dissect 0.8 μm L/S with 600 mJ/cm².

As for adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

[0065]

Next, 5 μm L/S pattern which are acquired were heated on 160 deg C, 10 min hot plate, flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

[0066]

Furthermore, 160 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30 minute it adds heats is executed, in 25 deg C methylethyl ketone in 10 min, 25 deg C isopropyl alcohol in 10 min, 25 deg C xylene in 10 min, 40 deg C nitric acid in 5 min, 100 deg C dichlorobenzene in 10 min or other treatment solution each when it soaks, you did not observe surface roughening which includes film reduction, swelling.

[0067]

Comparative Example 1

Other than adding hexamethoxy methylol melamine, it repeated with method which is similar to Working Example 1 making use of resist solution which is similar to the Working Example 1.

[0068]

It was satisfactory possible to pattern formation of uneven shape, but case where it heats with 200 deg C, furthermore flow advanced, could not maintain relief of initial stage.

[0069]

In addition, when it soaks in for example methylethyl ketone, regarding chemical resistance, it melted.

[0070]

Comparative Example 2

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 13 g, hexamethoxy methylol melamine of 72 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 15 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g

レングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0071】

その後、実施例 1 と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.6%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を試みたが、3000mJ/cm²においてもパターンを解像できなかった。

一方、0.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行うと、パターンは認められるが、5 μ m/L/S パターンにおいても現像残りが多数発生し、解像しているとはいえなかった。

【0072】

比較例 3

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量 7900(ポリスチレン換算))40g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)40g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)20g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製したところ、1 ヶ月後には、感光剤の析出と思われる異物が多数発生した。

【0073】

比較例 4

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量 7900(ポリスチレン換算))45g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)20g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)35g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0074】

その後、実施例 1 と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.4%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは 500mJ/cm²

and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter, manufactured resist solution. poly vinyl phenol

【0071】

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

Development was tried with 0.6% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution pattern it could not dissect, but regarding 3000 mJ/cm².

On one hand, when you develop with 0.8% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, pattern is recognized, developing residue large number occurred, but regarding 5 μ m/L/S pattern, has dissected with could not say.

【0072】

Comparative Example 3

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 40 g, hexamethoxy methylol melamine of 40 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 20 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter, when resist solution is manufactured, the foreign matter which is thought as precipitation of photosensitizer large number occurred 1 month later. poly vinyl phenol

【0073】

Comparative Example 4

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 20 g, hexamethoxy methylol melamine of 45 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 35 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter, manufactured resist solution. poly vinyl phenol

【0074】

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.4% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, patterning was possible with 500

で可能であったが、 $5\text{ }\mu\text{m L/S}$ 以下のパターンでは現像中に剥離し、密着性が乏しかった。

[0075]

比較例 5

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算))66.5g、没食子酸メチルの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)8.5g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

[0076]

その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.55%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは 3000 mJ/cm^2 で $1.5\text{ }\mu\text{m L/S}$ を解像することができた。

パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

[0077]

次に、得られた $5\text{ }\mu\text{m L/S}$ パターンを 180 deg C 、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、 200 deg C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

[0078]

さらに、 180 deg C 、10分間加熱後、 200 deg C 、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施し、 25 deg C メチルエチルケトンに10分浸漬したところ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められ、 40 deg C 硝酸に5分浸漬したところ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められ、 100 deg C ジクロロベンゼンに10分浸漬したところ $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の膨潤が認められた。

[0079]

比較例 6

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-1P、重量平均分子量2000(ポリスチレン換算))60g、没食子酸メチルの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、ヘキサメトキシメチロール

mJ/cm^2 , but with pattern of $5\text{ }\mu\text{m L/S}$ or less it peeled off while developing, adhesion was scanty.

[0075]

Comparative Example 5

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, hexamethoxy methylol melamine of 66.5 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 8.5 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and the diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with $0.1\text{ }\mu\text{m}$ filter, manufactured resist solution. poly vinyl phenol

[0076]

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.55% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, patterning could dissect $1.5\text{ }\mu\text{m L/S}$ with 3000 mJ/cm^2 .

As for adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

[0077]

Next, $5\text{ }\mu\text{m L/S}$ pattern which are acquired were heated on 180 deg C , 10 min hot plate, flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C , deformation of pattern was not recognized.

[0078]

Furthermore, when 180 deg C , 10 min heating later, it executes chemical resistance test of specimen which 200 deg C , 30 minute it adds heats, in 25 deg C methylethyl ketone 10 min when it soaks it can recognize swelling of $0.3\text{ }\mu\text{m}$, in 40 deg C nitric acid 5 min it soaks signet swelling of $0.5\text{ }\mu\text{m}$, In 100 deg C dichlorobenzene 10 min when it soaks it could recognize swelling of $0.8\text{ }\mu\text{m}$.

[0079]

Comparative Example 6

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-1P, weight average molecular weight 2000 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, hexamethoxy methylol melamine of 60 g, methyl

メラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)15g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0080】

その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.45%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは 400mJ/cm² で 0.7 μ m L/S を解像することができた。

パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

【0081】

次に、得られた 5 μ m L/S パターンを 150 deg C、10 分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0082】

さらに、150 deg C、10 分間加熱後、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg C メチルエチルケトンに 10 分浸漬した場合に 0.2 μ m の膨潤、100 deg C ジクロロベンゼンに 10 分浸漬した場合に 0.2 μ m の膨潤、25 deg C ジメチルスルホキシドに 5 分浸漬した場合に 0.5 μ m の膨潤が認められた。

【0083】

比較例 7

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-H-2P、重量平均分子量 20000(ポリスチレン換算))55g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)20g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0084】

その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.65%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶

gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 15 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter, manufactured resist solution. poly vinyl phenol

【0080】

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.45% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, patterning could dissect 0.7 μ m L/S with 400 mJ/cm².

As for adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

【0081】

Next, 5 μ m L/S pattern which are acquired were heated on 150 deg C, 10 min hot plate, flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

【0082】

Furthermore, 150 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30 minute it adds heats is executed, when 10 min it soaks in 25 deg C methyl ethyl ketone, when 10 min it soaks in swelling, 100 deg C dichlorobenzene of 0.2 μ m, when 5 min it soaks in swelling, 25 deg C dimethyl sulfoxide of 0.2 μ m, it could recognize the swelling of 0.5 μ m.

【0083】

Comparative Example 7

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-H-2P, weight average molecular weight 20000 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, hexamethoxy methylol melamine of 55 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 20 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter, manufactured resist solution. poly vinyl phenol

【0084】

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.65% tetramethyl ammonium

液で現像したところ、 1500 mJ/cm^2 で $1.0\text{ }\mu\text{ mL/S}$ を解像することはできたが、スペース部には樹脂の残存と思われる現像残りが多数発生した。

[0085]

比較例 8

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算))63.5g、没食子酸メチルの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)28g、4官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、エポリド(商標)GT-400)8.5g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、 $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

[0086]

その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.68%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは 3000 mJ/cm^2 で $1.5\text{ }\mu\text{ mL/S}$ を解像することができた。

パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

[0087]

次に、得られた $5\text{ }\mu\text{ mL/S}$ パターンを 180 deg C 、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、 200 deg C で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

[0088]

さらに、 180 deg C 、10分間加熱後、 200 deg C 、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施し、 25 deg C メチルエチルケトンに10分浸漬したところ $0.3\text{ }\mu\text{ m}$ の膨潤が認められ、 100 deg C ジクロロベンゼンに10分浸漬したところ $0.7\text{ }\mu\text{ m}$ の膨潤が認められ、 25 deg C ジメチルスルホキシドに5分浸漬したところ $1.0\text{ }\mu\text{ m}$ の膨潤が認められた。

[0089]

比較例 9

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量

hydroxide aqueous solution, developing residue which with 1500 mJ/cm^2 it was possible and to dissect, but, is thought $1.0\text{ }\mu\text{ mL/S}$ as remains of resin in space part occurred large number.

[0085]

Comparative Example 8

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 28 g, quaternary alicyclic epoxy resin of 63.5 g, methyl gallate (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make, [eporiido] (trademark) GT-400) 8.5 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and the diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ filter, manufactured resist solution. poly vinyl phenol

[0086]

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.68% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, patterning could dissect $1.5\text{ }\mu\text{ mL/S}$ with 3000 mJ/cm^2 .

As for adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

[0087]

Next, $5\text{ }\mu\text{ mL/S}$ pattern which are acquired were heated on 180 deg C , 10 min hot plate, flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C , deformation of pattern was not recognized.

[0088]

Furthermore, when 180 deg C , 10 min heating later, it executes chemical resistance test of specimen which 200 deg C , 30 minute it adds heats, in 25 deg C methylethyl ketone 10 min when it soaks it can recognize swelling of $0.3\text{ }\mu\text{ m}$, in 100 deg C dichlorobenzene 10 min it soaks signet swelling of $0.7\text{ }\mu\text{ m}$, In 25 deg C dimethyl sulfoxide 5 min when it soaks it could recognize swelling of $1.0\text{ }\mu\text{ m}$.

[0089]

Comparative Example 9

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average

7900(ポリスチレン換算))40g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、4 官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、エポリド(商標)GT-400)35g、弗素系界面活性剤(住友スリー M 製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0090】

その後、実施例 1 と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

1.0%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは可能であったが、5 μ mL/S 以下のパターンでは現像中に剥離し、密着性が乏しかった。

また、現像時に硬化剤の残渣によると考えられる異物も多数確認できた。

【0091】

比較例 10

ビニルフェノール/メチルメタクリレート共重合体(共重合比 1/1、重量平均分子量 9000(GPC 測定値、ポリスチレン換算))55g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)20g、弗素系界面活性剤(住友スリー M 製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0092】

凹凸形状パターンの形成までは可能であったが、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においても、100 deg C ジクロロベンゼンに 10 分浸漬した場合に 0.5 μ m の膨潤が認められた。

【0093】

比較例 11

ノボラック樹脂(m-クレゾール/p-クレゾール共重合比 10/7、重量平均分子量 8000(GPC 測定値、ポリスチレン換算))55g、没食子酸メチルの 1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)20g、弗素系界面活性剤(住友スリー M

molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, quaternary alicyclic epoxy resin of 40 g, methyl gallate (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make, [eporiido] (trademark) GT -400) 35 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter , manufactured resist solution . poly vinyl phenol

【0090】

After that, application , it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 1.0% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution , patterning was possible, but with pattern of 5 μ m L/S or less it peeled off while developing, the adhesion was scanty.

In addition, when developing large number you could verify also foreign matter which is thought with residue of curing agent .

【0091】

Comparative Example 10

copolymerization ratio 1/1, weight average molecular weight 9000 (GPC measurement value, calculation based on polystyrene) 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, hexamethoxy methylol melamine of 55 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 20 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430)after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter , manufactured resist solution . vinyl phenol /methyl methacrylate copolymer

【0092】

It was possible to formation of uneven shape pattern , but at time of chemical resistance testing of specimen which 200 deg C, 30minute it adds heats, when 10 min itssoaks in 100 deg C dichlorobenzene , it could recognize swelling of 0.5 μ m .

【0093】

Comparative Example 11

m-cresol /p- cresol copolymerization ratio 10/7, weight average molecular weight 8000 (GPC measurement value, calculation based on polystyrene) 1 and 2 -naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, hexamethoxy methylol melamine of 55 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 20 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark)

製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g 及びジエチレングリコールジメチルエーテル 270g を混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0094】

凹凸形状パターンの形成までは可能であったが、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においても、40 deg C 硝酸に 5 分浸漬した場合に 0.3 μ m の膨潤が認められた。

【0095】

比較例 12

熱硬化剤(4 官能脂環式エポキシ樹脂)を 2 官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、セロキサイド(商標)2021)に変更した以外は実施例 6 と同様のレジスト溶液を用いて、実施例 1 と同様の方法にて繰返した。

【0096】

凹凸形状のパターン形成までは、充分可能であったが、200 deg C で加熱した際にはパターンは若干流動し、凹凸形状が変化した。

【0097】

200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においては、25 deg C メチルエチルケトンに 10 分浸漬した場合に 0.5 μ m の膨潤、100 deg C ジクロロベンゼンに 10 分浸漬した場合に 1.0 μ m の膨潤、25 deg C ジメチルスルホキシドに 5 分浸漬した場合に 0.5 μ m の膨潤が認められた。

【0098】

比較例 13

熱硬化剤(4 官能脂環式エポキシ樹脂)を 3 官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、エポリド(商標)GT-300)に変更した以外は実施例 6 と同様のレジスト溶液を用いて、実施例 1 と同様の方法にて繰返した。

【0099】

凹凸形状のパターン形成までは、充分可能であり、200 deg C で加熱した際にもパターンの流動は認められなかった。

【0100】

しかしながら、200 deg C、30 分間追加加熱した試料の耐薬品性試験においては、40 deg C 硝酸に 5 分浸漬した場合に 0.2 μ m の膨潤が認め

FC-430)after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter , manufactured resist solution . novolak resin

【0094】

It was possible to formation of uneven shape pattern , but at time of chemical resistance testing of specimen which 200 deg C, 30minute it adds heats, when 5 min itsoaks in 40 deg Cnitric acid , it could recognize swelling of 0.3 μ m .

【0095】

Comparative Example 12

Other than modifying thermal curing agent (quaternary alicyclic epoxy resin) in bifunctional alicyclic epoxy resin (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make, Celloxide (trademark) 2021), it repeated with method which is similar to Working Example 1 making use of resist solution whichis similar to Working Example 6.

【0096】

It was satisfactory possible to pattern formation of uneven shape , but casewhere it heats with 200 deg C pattern flowed somewhat, uneven shape changed.

【0097】

When 10 min it soaks in 25 deg Cmethylethyl ketone , at time of chemical resistance testing of specimen which 200 deg C, 30minute it adds heats, when 10 min it soaks in the swelling , 100 deg Cdiclorobenzene of 0.5 μ m , when 5 min it soaks in swelling , 25 deg Cdimethyl sulfoxide of 1.0 μ m , it could recognize swelling of 0.5 μ m .

【0098】

Comparative Example 13

Other than modifying thermal curing agent (quaternary alicyclic epoxy resin) in trifunctional alicyclic epoxy resin (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make, [eporiido] (trademark) GT -300), it repeated with method which is similar to Working Example 1 making use of resist solution whichis similar to Working Example 6.

【0099】

Being satisfactory possible, as for flow of pattern it was notrecognized to either occasion where it heats with 200 deg C to the pattern formation of uneven shape .

【0100】

But, when 5 min it soaks in 40 deg Cnitric acid , at time of chemical resistance testingof specimen which 200 deg C, 30minute it adds heats, it could recognize the swelling of

られた。

【0101】

比較例 14

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算))64g、没食子酸メチルの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)28g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)4g、4官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、エポリド(商標)GT-400)4g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0102】

その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.70%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは3000mJ/cm²で1.5 μ m/L/Sを解像することができた。

【0103】

次に、得られた5 μ m/L/Sパターンを180 deg C、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

【0104】

さらに、180 deg C、10分間加熱後、200 deg C、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施し、25 deg Cメチルエチルケトンに10分浸漬したところ0.5 μ mの膨潤が認められ、40 deg C硝酸に5分浸漬したところ0.5 μ mの膨潤が認められ、100 deg Cジクロロベンゼンに10分浸漬したところ0.8 μ mの膨潤が認められた。

【0105】

参考例 1

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算))68g、没食子酸メチルの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)20g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(三井サイアナミッド製、サイメル(商標)-303)12g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶

0.2 μ m。

【0101】

Comparative Example 14

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 28 g, hexamethoxy methylol melamine of 64 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 4 g, quaternary alicyclic epoxy resin (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make, [eporiido] (trademark) GT-400) 4 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with 0.1 μ m filter, manufactured resist solution. poly vinyl phenol

【0102】

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.70% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, patterning could dissect 1.5 μ m L/S with 3000 mJ/cm².

【0103】

Next, 5 μ m L/S pattern which are acquired were heated on 180 deg C, 10 min hot plate, flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

【0104】

Furthermore, when 180 deg C, 10 min heating later, it executes chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30 minute it adds heats, in 25 deg C methyl ethyl ketone 10 min when it soaks it can recognize swelling of 0.5 μ m, in 40 deg C nitric acid 5 min it soaks signet swelling of 0.5 μ m, in 100 deg C dichlorobenzene 10 min when it soaks it could recognize swelling of 0.8 μ m.

【0105】

Reference Example 1

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 20 g, hexamethoxy methylol melamine of 68 g, methyl gallate (Mitsui Cytec, Ltd. make and Cymel (trademark) - 303) 12 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270g, it filtered with

解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

[0106]

その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.52%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは2000mJ/cm²で1.0 μ m L/Sを解像することができた。

パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

[0107]

次に、得られた5 μ m L/Sパターンを170 deg C、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg Cで加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

[0108]

さらに、170 deg C、10分間加熱後、200 deg C、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg Cメチルエチルケトンに10分、25 deg Cイソプロピルアルコールに10分、25 deg Cキシレンに10分、40 deg C硝酸に5分等の処理液に各々浸漬したところ表面荒れは観察されなかったが、100 deg Cジクロロベンゼンに10分浸漬したところ、0.3 μ mの膨潤が認められた。

[0109]

参考例 2

ポリビニルフェノール(丸善石油化学製、マルカリンカー(商標)M-S-3P、重量平均分子量7900(ポリスチレン換算))63g、没食子酸メチルの1,2-ナフトキノンジアドスルホン酸エステル(トリエステル体)25g、4官能脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製、エポリド(商標)GT-400)12g、弗素系界面活性剤(住友スリーM製、フロリナート(商標)FC-430)0.1g及びジエチレングリコールジメチルエーテル270gを混合溶解した後、0.1 μ m フィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

[0110]

その後、実施例1と同様の方法により、塗布、露光、現像を行った。

0.65%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、パターンニングは

0.1 μ m filter, manufactured resist solution, poly vinyl phenol

[0106]

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.52% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, patterning could dissect 1.0 μ m L/S with 2000 mJ/cm².

As for adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

[0107]

Next, 5 μ m L/S pattern which are acquired were heated on 170 deg C, 10 min hot plate, flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

[0108]

Furthermore, 170 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30 minute it adds heats is executed, in 25 deg C methyl ethyl ketone in 10 min, 25 deg C isopropyl alcohol in 10 min, 25 deg C xylene in 10 min, 40 deg C nitric acid in 5 min or other treatment solution each when it soaks you did not observe surface roughening, but in 100 deg C dichlorobenzene 10 min when it soaks, it could recognize swelling of 0.3 μ m.

[0109]

Reference Example 2

Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make, Maruka Linker (trademark) M-S-3P, weight average molecular weight 7900 (calculation based on polystyrene) 1 and 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (triester body) 25 g, quaternary alicyclic epoxy resin of 63 g, methyl gallate (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make, [eporiido] (trademark) GT-400) 12 g, fluorosurfactant (Sumitomo 3M make and Fluorinate (trademark) FC-430) after mixing melting 0.1 g and diethylene glycol dimethyl ether 270 g, it filtered with 0.1 μ m filter, manufactured resist solution, poly vinyl phenol

[0110]

After that, application, it exposed with method which is similar to the Working Example 1, and it developed.

When you developed with 0.65% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, patterning could dissect 1.0 μ m

1500mJ/cm²で1.0μmL/Sを解像することができた。

パターンの密着性は良好で、解像したパターンに剥離は認められなかった。

[0111]

次に、得られた5μmL/Sパターンを170 deg C、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させ凹凸パターンを形成した。

凹凸パターン形成後、200 deg Cで加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

[0112]

さらに、170 deg C、10分間加熱後、200 deg C、30分間追加加熱した試料の耐薬品性試験を実施したところ、25 deg Cメチルエチルケトンに10分、25 deg Cイソプロピルアルコールに10分、25 deg Cキシレンに10分、40 deg C硝酸に5分等の処理液に各々浸漬したところ表面荒れは観察されなかったが、100 deg Cジクロロベンゼンに10分浸漬したところ0.3μmの膨潤が認められ、25 deg Cジメチルスルホキシドに5分浸漬したところ0.3μmの膨潤が認められた。

[0113]

【発明の効果】

以上の説明から明かなように、本発明においては、最適な分子量範囲のポリビニルフェノールからなるアルカリ可溶性樹脂、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなる感光剤、メラミン系又は4官能以上の脂環式エポキシ系化合物からなる熱硬化剤及び溶剤から構成され、かつ限定された組成の熱硬化型感光材料を用いるので、高感度かつ高解像度なレジストパターンが作成でき、パターンニング後の加熱処理により熱流動及び熱硬化された凹凸パターンを形成することができる。

形成された凹凸パターンは耐熱性、耐薬品性等に優れた特性を有しているため、液晶素子の反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜等に用いられる材料として好適である。

m L/S with 1500 mJ/cm².

As for adhesion of pattern being satisfactory, exfoliation was not recognized in pattern which dissects.

[0111]

Next, 5μm L/S pattern which are acquired were heated on 170 deg C, 10 min hot plate, flowing and hardening were advanced simultaneously and relief pattern was formed.

After relief pattern forming, doing heat treatment with 200 deg C, deformation of pattern was not recognized.

[0112]

Furthermore, 170 deg C, 10 min heating later, when chemical resistance test of specimen which 200 deg C, 30 minute it adds heats is executed, in 25 deg C methylethyl ketone in 10 min, 25 deg C isopropyl alcohol in 10 min, 25 deg C xylene in 10 min, 40 deg C nitric acid in 5 min or other treatment solution each when it soaks you did not observe surface roughening, but in 100 deg C dichlorobenzene 10 min when it soaks signet the swelling of 0.3μm, In 25 deg C dimethyl sulfoxide 5 min when it soaks it could recognize swelling of 0.3μm.

[0113]

[Effects of the Invention]

As been clear from explanation above, regarding to this invention, the configuration to be done from photosensitizer, melamine or consist of alicyclic epoxy compound of four functionalities or more thermal curing agent and solvent which consist of alkali soluble resin, 1, 2-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester which consists of poly vinyl phenol of optimum molecular weight range, because it uses thermosetting photosensitive material of composition which at same time is limited, high sensitivity and high resolution be able to draw up resist pattern, hot flow and relief pattern which thermal curing is done can be formed with the heat treatment after patterning.

As for relief pattern which was formed because it has possessed characteristic which is superior in heat resistance, chemical resistance etc, it is ideal as material which is used for interlayer insulating film etc for deflector, thin film magnetic head of liquid crystal element.